

AALTO-YLIOPISTO

Sähkötekniikan korkeakoulu

Timantinkaltaisen hiilen adheesio bioelektrodille

Antti Rautiainen

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi
diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 28.1.2013

Työn valvoja:

Prof. Mervi Paulasto-Kröckel

Työn ohjaaja:

Prof. Tomi Laurila

AALTO YLIOPISTO
 SÄHKÖTEKNIIKAN KORKEAKOULU

Diplomityön tiivistelmä

Tekijä: Antti Rautiainen		
Työn nimi: Timantinkaltaisen hiilen adheesio bioelektrodille		
Päivämäärä: 28.1.2013	Kieli: Suomi	Sivumäärä: 7+73
Sähkötekniikan korkeakoulu, Elektroniikan laitos		
Professuuri: Elektroniikan integrointi ja luotettavuus		Koodi: S-113
Työn valvoja: Prof. Mervi Paulasto-Kröckel		
Työn ohjaaja: Prof. Tomi Laurila		
<p>Työssä tutkittiin timantinkaltaisen hiilen (DLC) rakenteen ja adheesio- välistä yhteyttä kahdella eri alusmateriaalilla. Uudenlaisten bioelektrodien tarve lisääntyy mm. hermo- välittäjäainemittauskäytössä. Monet DLC:n ominaisuuksista, kuten hyvä korroosion- kesto, bioyhteensopivuus ja laaja vesi-ikkuna mahdollistavat entistä parempien bio- elektrodien valmistamisen. DLC:llä on kuitenkin havaittu adheesio-ongelmia monilla eri alusmateriaaleilla. Tässä työssä pyrittiin tunnistamaan DLC:n adheesioon vaikutta- via muuttujia ja tutkittiin niiden vaikutusta DLC:n adheesioon bioyhteensopivalle platina-iridium–mikrolangalle sekä referenssimateriaalina käytetyille piille.</p> <p>DLC:tä pinnoitettiin piikiekoilta leikatuille paloille sekä platina-iridium– mikrolangalle katodisella kaaripurkauslaitteistolla. Adheesiota pyrittiin parantamaan platina-iridium- langan esikäsittelyllä, käyttämällä titaanivälikerrosta DLC:n ja alusmateriaalien välillä sekä vakuumihehkuttamalla näytteitä pinnoituksen jälkeen. DLC:n rakennetta ja pintaa tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, läpivalaisuelektronimikroskoopilla, rönt- genheijastus-spektroskopiolla, Raman-spektroskopiolla, Sessile drop- menetelmällä ja atomivoimamikroskoopilla. DLC:n adheesiota puolestaan tutkittiin nanoindentaatio- menetelmällä, nesteupotuksella ja suoriutumisella syklisissä voltammetria- mittauksissa. DLC-pinnoitteet olivat yhtenäisiä, tasaisia ja paksuudeltaan odotusten mukaisia, mutta käytettyjen titaanivälikerrosten paksuus jäi tavoitellusta paksuudesta (noin 2/3:aan). Lisäksi havaittiin, että pinnoituskammiossa oli jäännöshappea, mikä aiheuttaa oksidikerrosten muodostumisen piin ja titaanin sekä titaanin ja DLC:n rajapinnoille. Titaanivälikerros paransi DLC:n adheesiota syklisissä voltammetria- mittauksissa, mutta vakuumihehkutuksen havaittiin heikentävän sitä nanoindentaatio- mittauksissa.</p>		
Avainsanat: DLC, adheesio, vakuumihehkutus, välikerros, pii, platina-iridium– mikrolanka, bioelektrodi, sp^3/sp^2 -sidossuhde		

AALTO UNIVERSITY
SCHOOL OF ELECTRICAL ENGINEERING

Abstract of the Master's Thesis

Author: Antti Rautiainen		
Name of Thesis: Adhesion of diamond-like carbon on bioelectrode		
Date: 28.1.2013	Language: Finnish	Number of Pages: 7+73
School of electrical Engineering, Department of Electronics		
Professorship: Electronics integration and reliability		Code: S-113
Supervisor: Prof. Mervi Paulasto-Kröckel		
Instructor: Assoc. Prof. Tomi Laurila		
<p>The focus of this work was in the adhesion phenomenon of DLC and parameters affecting it in a bioelectrode application. New kinds of bioelectrodes are needed e.g. in neurotransmitter measurements. DLC has some unique properties, like good corrosion resistance, it is biocompatible and it has a wide water window, which enable fabrication of feasible bioelectrodes. However, DLC suffers from poor adhesion on several substrate materials. In this work, adhesion of DLC to platinum-iridium microwire and silicon, which was used as a reference material, was investigated. Parameters between the structure and the adhesion of DLC were investigated.</p> <p>DLC was deposited on silicon pieces, cut out from wafers and on platinum-iridium microwire by using cathodic arc deposition process.</p> <p>Adhesion was promoted by pretreatments, by using a titanium interlayer and by vacuum annealing after the deposition. The structure and surface of DLC was investigated with scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray reflection spectroscopy, Raman spectroscopy, Sessile drop method and atomic force microscopy. The adhesion of DLC was investigated with nanoindentation method, fluid immersion testing and by analyzing the performance of fabricated electrodes in cyclic voltammetry measurements.</p> <p>DLC coatings were uniform, smooth and of supposed thickness, but the titanium interlayer was thinner than expected. It was also noticed that there was oxygen present in vacuum chamber during deposition. Titanium interlayer promoted the adhesion in cyclic voltammetry measurements. Vacuum annealing weakened the adhesion in nanoindentation measurements.</p>		
<p>Keywords: DLC, adhesion, vacuum annealing, interlayer, silicon, platinum-iridium microwire, bioelectrode, sp^3/sp^2-bonding fraction</p>		

Alkusanat

Haluan kiittää työni valvojaa professori Mervi Paulasto-Kröckeliä mahdollisuudesta tehdä diplomityö Elektroniikan laitoksen Elektroniikan luotettavuuden ja integroinnin yksikössä. Erityisesti tahdon kiittää häntä erittäin mielenkiintoisesta ja haastavasta työaiheesta.

Kiitän myös työni ohjaajaa professori Tomi Laurilaa, jonka ohjauksella pystyin rakentamaan työni järkevään muotoon. Erityisesti kiitän häntä siitä tieteellisestä ohjauksesta, joka kannusti merkittävästi tieteelliseen työhön ja ajatteluun. Ymmärrys olemassa olevan tiedon rajoista kannusti laajentamaan niitä. Suuri kiitos kuuluu myös mahdollisuudesta kysyä mitä vain milloin vain.

Työni ei olisi onnistunut ilman omien alojensa asiantuntijoita Aalto-yliopistosta ja Oulun yliopistosta. Haluan kiittää professori Jari Koskista näytteiden valmistuksesta, Dosentti Hua Jiangia TEM-kuvauksesta, TkT Vesa Vuorista SEM-kuvauksesta, DI Sakari Sintosta XRR-mittauksista, DI Jussi Lyytistä Nanoindentaatio-mittauksista, DI Mikko Kanervaa AFM-mittauksista, DI Pekka Moilasta Raman-spektroskopiasta sekä Emilia Bergia ja Tommi Palomäkeä voltammetria-mittauksien suorittamisesta.

Pelkkä työ ilman huvia olisi tylsää, joten kannustuksesta, yhteistyöstä työn ulkopuolella ja mahdollisuudesta nollata ajatukset haluan kiittää seuraavia tahoja: Luolamiehet, Bio-Pojat, PTK12 ja 48293.

Haluan kiittää isääni Veikkoa ja äitiäni Maaritia kaikesta siitä tuesta, jonka olen saanut koko elämäni ajan. Ilman sitä tukea en olisi kyennyt tätäkään työtä tekemään.

Erityiset kiitokset Pialle, joka sai ajatukseni päivittäin pois töistä. Kylläpä sinä tiedät.

Espoossa 28. tammikuuta 2013

Antti Rautiainen

Sisällysluettelo

Alkusanat	iv
Lyhenteet ja termit	vii
1 Johdanto	1
2 Timantinkaltaisen hiilen ominaisuudet ja valmistus	3
2.1 Timantinkaltaisen hiilen rakenne	3
2.1.1 Hiilen sidokset	3
2.1.2 Timantinkaltaisen hiilen materiaaliominaisuudet	4
2.2 Timantinkaltaisen hiilen muodostuminen	8
2.3 Valmistusmenetelmät	9
2.3.1 Katodinen kaaripurkaus	10
2.4 Timantinkaltaisen hiilen tutkimusmenetelmät	12
2.4.1 Röntgensäteilymenetelmät	12
2.4.2 Raman-spektroskopia	14
2.4.3 Elektronimikroskopia	15
2.4.4 Atomivoimamikroskooppi	17
2.4.5 Pintaenergian tutkimusmenetelmät	18
2.4.6 Muiden ominaisuuksien tutkimusmenetelmät	20
3 Timantinkaltaisen hiilen adheesio ja tutkimusmenetelmät	22
3.1 Adheesion teoriaa	22
3.1.1 Adheesion peruskäsitteet	22
3.1.2 Adheesiomekanismit	23
3.2 Adheesion edistäminen	24
3.3 Timantinkaltaisen hiilen adheesio	24
3.3.1 Timantinkaltaisen hiilen adheesiomekanismit	25
3.3.2 Timantinkaltaisen hiilen adheesion edistäminen	25
3.3.3 Adheesion tutkimusmenetelmät	28
4 Työn tarkoitus	30
5 Tutkimusaineisto ja –menetelmät	31
5.1 Tutkimussuunnitelma	31
5.2 Alusmateriaalien tutkiminen ja esikäsittely	32
5.3 Timantinkaltaisen hiiliohutkalvon valmistaminen	33
5.4 Näytteiden lämpökäsittely	34

5.5	Näytteiden luokittelu	35
5.6	Pinnoitteiden tutkiminen	35
5.7	Adheesion tutkiminen	37
6	Tulokset ja niiden analysointi	39
6.1	Esikäsittelyn vaikutus alusmateriaaliin	39
6.2	Timantinkaltaisen hiilen rakenne ja ominaisuudet	41
6.3	Adheesiotestit	54
6.4	Pohdinta, johtopäätökset ja jatkotutkimussuunnitelmat	59
7	Yhteenveto	62
	Viitteet	64
	Liitteet	73

Lyhenteet ja termit

Symbolit

β	tulevan ja siroavan aallon välisen kulman puolikas röntgenheijastusspektroskopiassa
γ	pinnan vapaa energia
d	sirontatasojen välinen etäisyys röntgendiffraktiospektroskopiassa
E_b	pinnan sitoutumisenergia
E_d	siirtokynnys
E_f	Energia-aukko
E_p	Läpäisykynnys
ϵ_r	suhteellinen permittiivisyys
F	voima
k	Coulombin vakio = $8,98755 \cdot 10^9 \frac{Nm^2}{C^2}$
π_c	leviämispaine
Q	varaus
r_{12}	varausten 1 ja 2 välinen etäisyys
R_{rms}	keskiarvoistettu karheus
ρ	tiheys
W_a	adheesiotyö

Lyhenteet

AFM	Atomivoimamikroskopia (engl. <i>Atomic force microscopy</i>)
CVD	Kemiallinen kaasufaasipinnoitus (engl. <i>chemical vapor deposition</i>)
DLC	Timantinkaltainen hiili (engl. <i>diamond-like carbon</i>)
EDS/EDX	energiajahontaröntgenspektroskopia (engl. <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
MEMS	Mikroelektromekaaninen systeemi
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskopia (engl. <i>Scanning electron microscopy</i>)
TEM	Läpivalaisumikroskopia (engl. <i>Transmission electron microscopy</i>)
Vis/UV	Näkyvän valon aallonpituusalue/ultraviolettivalon aallonpituus alue
XRR/XRD	Röntgenheijastus/-diffraktiospektroskopia (engl. <i>X-ray reflection/diffraction spectroscopy</i>)

1 Johdanto

Timantinkaltainen hiili (engl. *diamond like carbon* DLC) on amorfisen hiilen metastabiili muoto. Sitä on käytetty vuosikymmenten ajan teollisuudessa sen ainutlaatuisten mekaanisten, kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien vuoksi. Sovelluskohteita ovat olleet koneenosat, tribologiset työkalut partakoneen terät, aurinkolasit, biolääketieteelliset pinnoitteet ja mikroelektromekaaniset systeemit (MEMS) [1-7]. Timantinkaltaista hiiltä on pinnoitettu eri alusmateriaaleille, joista yleisimpiä ovat olleet eri metallit. Lääketieteellisissä sovelluksissa DLC:tä on käytetty lähinnä implanttien pinnoitemateriaalina liukupinnoilla vähentämään kitkaa, parantamaan implanttien bioyhteensopivuutta, estämään metalli-ionien liukenemisen kehoon ja lisäämään implanttien korroosionkestoa [4,6,7,18-20]. Parempien bioelektrodien kasvava tarve lääketieteessä on herättänyt kiinnostuksen käyttää DLC:tä myös bioelektrodien pinnoitteena, koska sillä on useita ainutlaatuisia ominaisuuksia, kuten suuri energia-aukko, suuri kimmokerroin, korkea atomitiheys, suuri lämmönjohtavuus huoneenlämpötilassa, laaja vesi-ikkuna ja pieni lämpölaajenemiskerroin. Se on myös luonnostaan mekaanisesti kovaa, kemiallisesti inerttiä ja optisesti läpinäkyvää. Bioelektrodin pinnoitteelta vaaditaan edellisten ominaisuuksien lisäksi vielä sopivia sähköisiä ja sähkökemiallisia ominaisuuksia. DLC:tä onkin tutkittu sekä amperometrisissä että voltammetrisissä bioelektrodisovelluksissa. [3,8-16].

Hiilipohjaisia elektrodeja on kehitetty biologisiin mittauksiin jo parin vuosikymmenen ajan. Niitä pidetään yleisesti parempina kuin metallielektrodeja halvan hinnan ja inerttiyden takia. [3,5,8-16] Timantilla pinnoitettuja elektrodeja pidetään yhtenä parhaista bioelektrodimateriaaleista, mutta ne ovat kalliita ja niilläkin on heikkouksia, kuten karhea pinta ja haastavat valmistusolosuhteet. DLC:n etuina verrattuna timanttiin ovat halpa ja helppo valmistaminen sekä yksinkertaiset menetelmät mekaanisten ja sähköisten ominaisuuksien muuttamiseksi halutunlaisiksi. [3,5,11] DLC:tä voidaan myös valmistaa huoneenlämpötilassa toisin kuin timanttia, mikä mahdollistaa laajemmat alusmateriaalivalikoimat. DLC-kalvot ovat myös paljon tasaisempia kuin timanttipinnoitteet, mikä vaikuttaa mm. ohutkalvopinnoitteiden sähkökemialliseen suoriutumiseen [5]. Grafiittianturit ovat saavuttaneet suosiota erilaisissa mittauksissa, mutta ne kärsivät edelleen muutamista heikkouksista, kuten kapeahko vesi-ikkuna ja epästabiilius. DLC on stabiili ja se säilyttää pinta-aktiivisuuden pidempään kuin grafiittianturit [16]. Lisäksi DLC:n sähköisiä ominaisuuksia voidaan helposti muuttaa niin vaikuttamalla pinnoitteen rakenteeseen kuin seostamalla, mitä grafiittiantureille ei voida yhtä helposti tehdä [7]. Suurta energia-aukkoa voidaan pienentää ja pinnoitteesta saadaan puolijohde tai jopa lähes metallinen aine, toisin kuin timantilla, jonka seostaminen on vaikeaa. DLC käytännössä yhdistää timantin laajan vesi-ikkunan ja inerttiyden sekä grafiitin helpon ja halvan valmistettavuuden. [5,16, 17]

DLC:n ongelmana on kuitenkin ollut sen heikko adheesio monille eri alusmateriaaleille [1,5,44]. DLC-pinnoitteiden suuri sisäinen jännitys aiheuttaa yleensä pinnoitteen irtoamisen lähes kaikilta materiaaleilta joille sitä on pinnoitettu. Adheesiota on pyritty parantamaan usein eri menetelmin mm. seostamalla, välikerrosratkaisuilla ja lämpökäsittelyllä. [3,5,18]

Tämä diplomityö on osa projektia: ”Hiilipohjaisten elektrodien käyttö hermovälittäjäaineiden sähkökemialliseen mittaukseen”, joka on yksi Aalto-yliopiston strategisista avauksista. Työ jakautuu kirjalliseen ja kokeelliseen osioon. Kirjallisessa osiossa perehdytään DLC:n rakenteeseen, ominaisuuksiin ja valmistukseen sekä pyritään ymmärtämään niiden yhteyttä käytännössä havaittuun adheesioon. Työn kirjallisessa osiossa esitellään myös erilaisia DLC:n tutkimusmenetelmiä, joita käytetään työn kokeellisessa osiossa DLC:n rakenteen ja adheesion tutkimiseen. Tämän työn kokeellisen osion tarkoitus on pyrkiä edistämään DLC:n adheesiota bioelektrodialusmateriaaliksi suunnitellulle platina-iridium –mikrolangalle esikäsittelyillä, käyttämällä titaanivälikerrosta sekä lämpökäsittelemällä näytteitä. DLC:tä ei kirjallisuuskatsauksen perusteella ole aiemmin pinnoitettu tässä työssä käytettävälle platina-iridiumille. Lisäksi vastaavat DLC-rakenteet pinnoitettiin piille, jolta suurin osa mittauksista suoritettiin mittausasetelmien vaatimuksista.

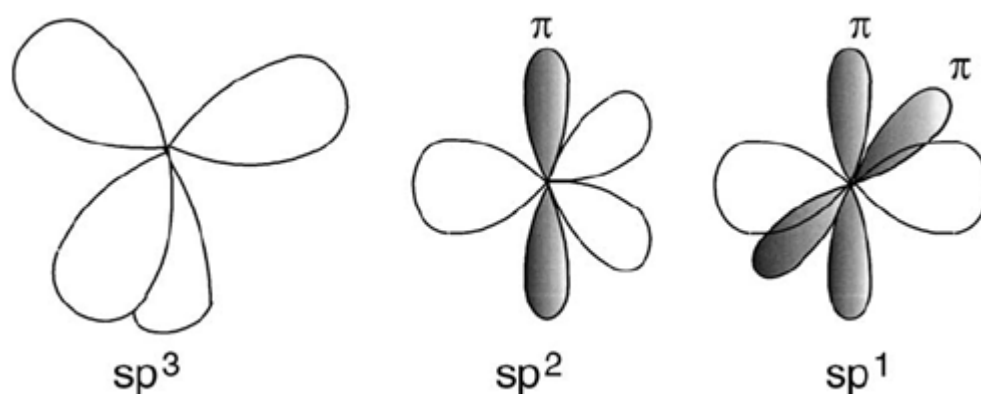
2 Timantinkaltaisen hiilen ominaisuudet ja valmistus

2.1 Timantinkaltaisen hiilen rakenne

Timantinkaltainen hiili muistuttaa timanttia monilta ominaisuuksiltaan: se on kovaa, sillä on suuri energia-aukko, sillä on samaa suuruusluokkaa oleva kimmokerroin ja se on kemiallisesti inerttiä [5]. Timantinkaltaisen hiilen avulla nämä ominaisuudet voidaan toteuttaa ohutkalvona eri materiaalien päälle huomattavasti timanttia edullisemmin [1]. Lisäksi timantinkaltainen hiili on amorfinen eikä timantinkaltaisella hiilellä ole raerajoja, mikä vaikuttaa oleellisesti pinnoitteiden luotettavuuteen. Biologisissa sähkökemiallisissa mittauksissa luotettavuuteen vaikuttavat erityisesti korroosion ja kulutuksen kesto, inerttiyden säilyminen sekä sähkökemiallisten ominaisuuksien muuttumattomuus. Lisäksi timantinkaltaista hiilen ominaisuuksia voidaan muokata helposti valmistusprosesseissa toisin kuin timanttia. [3,5,11]

2.1.1 Hiilen sidokset

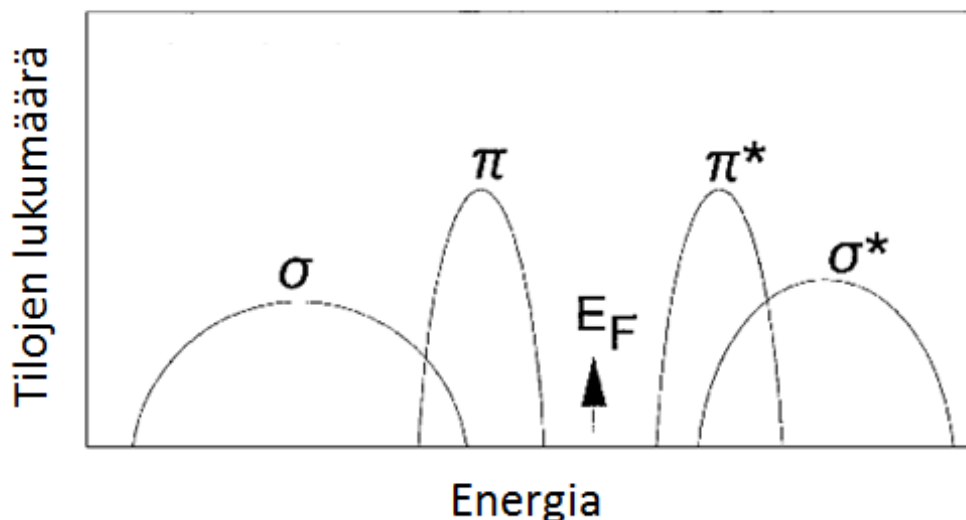
Hiili voi esiintyä kolmessa eri hybridisaatiomuodossa, sp^3 , sp^2 ja sp^1 . sp^3 -muodossa hiili muodostaa neljä sp^3 -orbitaalia eli se muodostaa vahvan sidoksen neljän ympärillä olevan hiiliatomin kanssa. Näitä sidoksia kutsutaan σ -sidoksiksi. sp^2 -muodossa hiiliatomi muodostaa kolme σ -sidosta ja yhden π -sidoksen ympäröivien hiiliatomien kanssa, kun taas sp^1 -muodossa hiilellä on kaksi σ -sidosta $\pm x$ -akselilla ja yksi π -sidos y - ja z -akseleilla. [1] Timantinkaltaisella hiilellä on sekä sp^3 - ja sp^2 -sidoksia, kun timantilla kaikki sidokset ovat aina sp^3 -sidoksia. Kuvassa 1 on esitetty hiilen sidosorbitaalit ja niiden suunnat. Kuvaan on merkitty vahvat σ -sidokset vaaleina ja heikommat π -sidokset tummina alueina.



Kuva 1. Hiilen sidokset naapuriatomien kanssa. Muokattu lähteestä [1].

Timantin ja timantinkaltaisen hiilen elektronit sijaitsevat sitovissa σ -tiloissa valenssi-vyöllä ja hajottavat σ^* -orbitaalit johtavuusvyöllä ovat tyhjiä. Valenssi-vyön ja johtavuusvyön välillä on tästä syystä laaja σ - σ^* - energia-aukko ja pinnoite on eriste. π -sidoksellisissa sp^2 ja sp^1 - hybridisaatioissa miehitettyjen sitovien π - orbitaalien ja tyhjien hajottavien π^* - orbitaalien välillä on edellistä selkeästi pienempi kielletty π - π^* - energiaväli ja pinnoite on tällöin puolijohtavaa. [1] Energia-aukko E_F on korkeimpien

miehittyjen valenssivyön tilojen ja alimpien miehittämättömien johtavuusvyön tilojen välinen erotus. Kuvassa 2 on esitetty tilojen lukumäärä energian funktiona. Kuten kuvasta 2 huomataan π -sidosten muodostuminen pienentää energia-aukkoa E_F eli mitä enemmän pinnoitteessa on sp^2 -sidoksia, sitä johtavampaa pinnoite on.



Kuva 2. Timantinkaltaisen hiilen tila-energia –kaavio. Muokattu lähteestä [1].

DLC:n rakenteesta on muodostettu yksinkertaistettu malli. Mallissa esitetään sp^2 -sidosten muodostavan kiteisiä ryppäitä eli klustereita sp^3 -sidosten eli amorfisen alueen sekaan. Syyksi esitetään π -sidosten energian maksimoitumista, koska sp^2 -sidokset ovat energeettisesti suosittavia. Mallissa sp^2 -klustereiden koko määrää pinnoitteen energia-aukon. Yksinkertaistetun mallin heikkoutena on, että siinä yliarvioidaan ryppäiden koko. Kuitenkin mallia pidetään hyvänä amorfisen hiilen sidosten ymmärtämiseksi. [1] DLC:ssä on siis aina jonkin verran sp^2 -sidostunutta hiiltä ja sp^3 -sidosten osuus on korkeimmillaan n. 85 % [1,60,65].

Hiili voi muodostaa myös sidoksia vedyn kanssa ja valmistusmenetelmästä riippuen pinnoitteen sidoksista merkittävä osuus voi olla C-H –sidoksia. Tämä luonnollisesti vaatii, että vetyä on jossain muodossa osana pinnoitusprosessia. Timantinkaltaisen hiilen rakenteellinen karakterisointi perustuu sp^3 -sidossuuden ja vedyn määrän tutkimiseen pinnoitteessa. Sähköisten ominaisuuksien karakterisoinnissa käytetään kolmatta parametriä: sp^2 -sidosten määrää. [1]

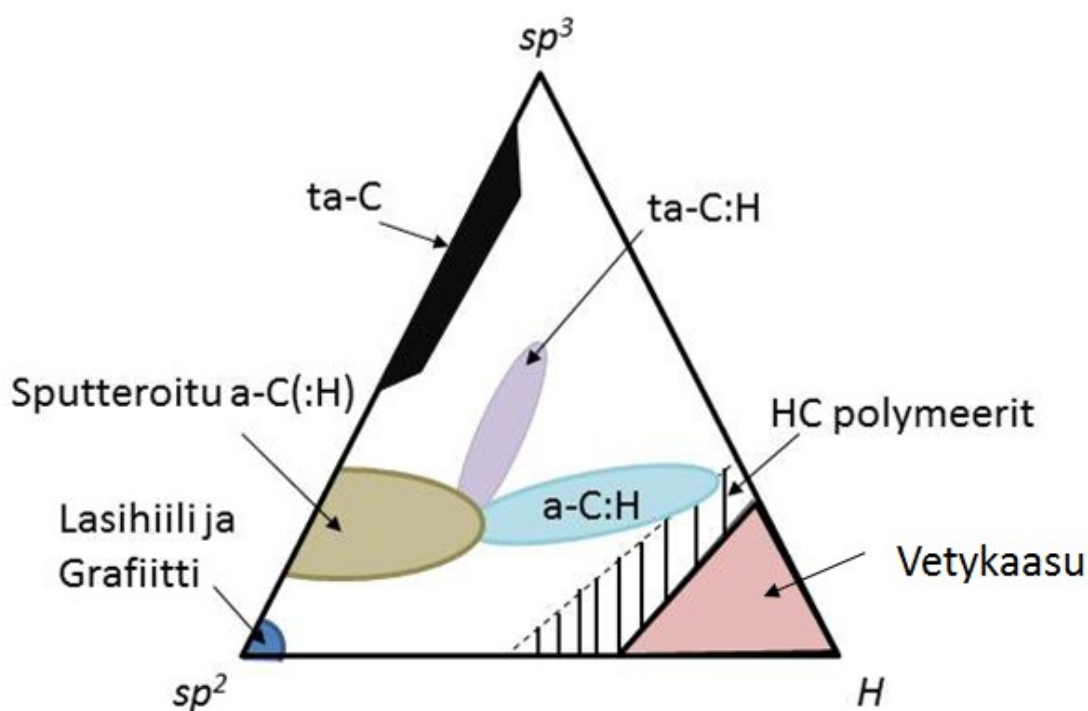
2.1.2 Timantinkaltaisen hiilen materiaaliominaisuudet

DLC käsittää laajan joukon erilaisia hiilipohjaisia materiaaleja eikä ole olemassa kovin tarkkoja rajoja sille, mitä hiilimateriaalia kutsutaan timantinkaltaiseksi hiileksi. Esimerkiksi kirjallisuudessa laajaa joukkoa eri hiilipinnoitteita kutsutaan DLC:ksi vaikka ne olisivat ominaisuuksiltaan lähempänä grafiittia kuin timanttia.

Tetrahedraalinen amorfinen hiili (tetrahedral amorphous carbon, ta-C) on amorfisen timantinkaltaisen hiilen muoto, joka koostuu lähes kokonaan sp^3 -hybridisoituneista sidoksista loppujen ollessa sp^2 -hybridisoituneita [65]. Ta-C – pinnoitteissa ei yleensä ole vetyä, mutta valmistusteknisesti sitä voidaan lisätä pinnoitteeseen. Tällöin pinnoitetta kutsutaan vedylliseksi tetrahedraaliseksi amorfiseksi hiileksi ta-C:H. [1,5]

sp^3/sp^2 -sidosten suhde on tärkein muuttuja, joka määrää DLC:n bulkin ominaisuudet. Esimerkiksi pinnoitteen tiheys ja kovuus ovat suoraan verrannollisia sp^3 -sidosten määrään. Sidossuhteeseen voidaan vaikuttaa valmistustekniikoilla, seostamalla tai lämpökäsittelyillä. Fysikaalisissa valmistustekniikoissa ominaisuudet määräytyvät yleensä pinnoituksessa käytettävien ionien energian funktiona. [1,5] sp^3/sp^2 -sidossuhde voidaan määrittää Raman-spektroskopiolla, joka esitellään kohdassa 2.4.2.

Paljon sp^2 -sidoksia sisältävää pinnoitetta kutsutaan amorfiseksi hiileksi (engl. *amorphous carbon* a-C tai a-C:H). Tällainen pinnoite on mekaanisesti pehmeämpi ja sähköisesti johtavampi kuin paljon sp^3 -sidoksia sisältävä kalvo, joka on mekaanisesti kova ja sähköisesti eriste. Lisäksi a-C:ssä voi olla paljonkin vetyä. Kuvassa 3 on esitetty hiilen eri muotojen vallitsevuusdiagrammi. Kuvasta voi päätellä eri sidossuhteen omaavien DLC-ohutkalvojen luonne: mitä lähempänä sp^3 -huippua ollaan, sitä kovempaa, inertimpää ja eristävää DLC on; mitä lähempänä sp^2 -kulmaa ollaan, sitä pehmeämpää, johtavampaa ja reaktiivisempää pinnoite on. Pinnoitteen laatuun voidaan vaikuttaa pääasiassa valmistusmenetelmien prosessiparametreilla sekä seostamisella. [1,5]



Kuva 3. Timantinkaltaisen hiilen vallitsevuusdiagrammi. Muokattu lähteestä [1].

Sähköiset ominaisuudet

Elektrodisovelluksissa on hyvin tärkeää pystyä muokkaamaan pinnoitteen johtavuutta. DLC:n johtavuutta voidaan muuttaa joko seostamalla pinnoitteeseen epäpuhtauksia, säätämällä pinnoitteen sp^3/sp^2 -sidossuhdetta tai muuttamalla vedyn määrää pinnoitteessa valmistusteknisesti. [1,4,5,12]

Johtavuutta lisäävinä seosaineina on käytetty booria tyypeä, fluoria, fosforia, kuparia, volframia, molybdeenä, platinaa ja titaania [1,4,5,12,20,22-27]. Metalliset epäpuhtauskeskittymät toimivat myös aktiivisina alueina pinnoitteessa kemiallisissa ja biologisissa mittauksissa, mikä voi lisätä elektrodien herkkyyttä [3].

Sidossuhteeseen voidaan vaikuttaa muuttamalla valmistusprosessien parametreja ja pinnoituksen jälkikäsittelyllä. Jälkikäsittelynä voidaan käyttää esimerkiksi vakuumihehkutusta eri lämpötiloissa. Tyhjiöhehkutuksessa DLC:n sidosrakenne muuttuu sp^3 -hybridisoituneiden sidosten sekä mahdollisten hiili-vety -sidosten purkaantuessa ja pinnoitteeseen muodostuu sp^2 -hybridisoituneita sidoksia vedyn poistuessa samalla pinnoitteesta. Pinnoite siis muuttuu grafiitinkaltaiseksi ja siihen muodostuu paikallisesti rakeita. Raerajoilla on vain sp^2 -sidoksia ja elektronit siirtyvät raerajoja pitkin. Raekoon pienentyessä raerajojen osuus kokonaistilavuudesta kasvaa ja pinnoitteen johtavuus lisääntyy merkittävästi. [28]

Teollisesti valmistettavissa DLC-pinnoitteissa on seostamista yleisempää säätää sp^2 -sidosten määrää valmistusteknisesti. DLC:n sähköisten ominaisuuksien säätäminen mahdollistaa erittäin herkkien antureiden valmistamisen esimerkiksi erilaisten kerros-pinnoitteita avulla [23]. Valmistusmenetelmän valinta ja pinnoitusparametrien kontrollointi vaikuttaa pinnoitteen sekä sp^3/sp^2 -sidossuhteeseen että kalvossa olevan vedyn määrään.

Seostamattomassa DLC:ssä johtavuus syntyy paikallisista tiloista, jotka syntyvät riippuvista sidoksista (engl. *dangling bonds*). Nämä sidokset synnyttävät johtavuus- ja valenssivöiden reunoille häntätiloja (engl. *tail states*), jolloin energia-aukko pienenee paikallisesti. Näillä tiloilla on merkittävä vaikutus pinnoitteen johtavuuteen, koska näissä kohdin elektronien siirto on merkittävästi helpompaa. [22,29,30,31] Sähkökemiallisiin mittauksiin näillä alueilla on suuri vaikutus, koska mittauksissa tarvittavaa yli potentiaalia voidaan pienentää ja yhdisteitä voidaan havaita alhaisemmilla potentiaaleilla.

DLC:ssä olevan vedyn muodostaessa sidoksia hiilen kanssa, syntyy energia-aukkoon epäpuhtausvälitiloja. Nämä toimivat loukkuina varauksen kuljettajille sekä ei-säteilevän rekombinaation keskuksina, mikä pienentää DLC:n johtavuutta. [1, 10] Seostetuissa DLC-ohutkalvoissa johtavuusmekanismiksi on laajasti hyväksytty niin kutsuttu loikkaussiirto (engl. *hopping transport*) [22, 29-31]. Loikkaussiirtomekanismi on yleisesti käytetty malli elektronisiirrolle rakenteissa, missä ei ole pitkän matkan säännöllisyyttä [32]. Ilmiössä elektroni siirtyy lokalisoituneiden energiatilojen välillä tunnelloitumisen ja termisen aktivaation yhdistelmän seurauksena. Tunnelloitumiseen voidaan vaikuttaa säätämällä DLC:n sp^3/sp^2 -sidossuhdetta [33]. Lämpöliikkeen aiheuttamat muutokset rakenteessa tuovat energiatasot toistensa suhteen tunnelloitumisen mahdollistavaan konfiguraatioon (eli alku- ja lopputilan energiat ovat samat, kuten tunnelloitumisessa, jossa ei synny säteilyä, on oltava). [34,35] Ilmiö on kuvattu yksityiskohtaisesti lähteissä [32,37].

Sähkökemialliset ominaisuudet

Bioelektrodeissa DLC:n sähkökemiallisista ominaisuuksista erittäin merkittävä on sen laaja vesi-ikkuna. Vesi-ikkuna kuvaa potentiaaliväliä, jolla vesi ei merkittävästi hapetu tai pelkisty. Monet metalliset elektrodit kärsivät kapeasta vesi-ikkunasta ja monien aineiden suora sähkökemiallinen mittaaminen on mahdotonta metallisilla elektrodeilla [10]. DLC on erityisen hyvä inertti materiaali elektrodien pinnoitukseen, sillä sen sähköisiä ominaisuuksia voidaan muuttaa helposti [9,10]. DLC:llä pinnoitetuilla bioelektrodeilla on havaittu olevan pieni sähköisen kaksoiskerroksen kapasitanssi, nopea varauksensiirtomekanismi, pienet sähköiset häviöt ja suuri signaali-kohinasuhde. Bioelektroodin rakenne, sähköiset ominaisuudet ja pinnan tila täytyy tuntea, koska biosähköisen laitteen laadun määrittävät spesifit ja nopeat rajapintailmiöt. [10] Pienet sähköiset häviöt tukevat DLC:n käyttöä pienitehoisiin sovelluksiin, joita esimerkiksi täysin implantoivat

laitteet ovat. Taulukossa 1 on esitetty bioelektrodien fysikaalisten ominaisuuksien ja elektrodien laadun väliset yhteydet.

Taulukko 1. Bioelektrodien fysikaalisten ominaisuuksien vaikutus elektrodien laatuun. Muokattu lähteestä [10].

Fysikaalinen ominaisuus	Elektrodin laatu
Kova, tiheä ja yhtenäinen pinnointe	Ei-huokoinen, kemiallisesti inertti
Pieni pinnan karheus	Suuri signaali-kohinasuhde, pieni sähköisen kaksoiskerroksen kapasitanssi
Laaja vesi-ikkuna	Vesi ei hapetu eikä pelkisty laajalla potentiaaliaalueella
Suuri sähköinen johtavuus	Hyvä varauksensiirtonopeus, Pienet sähköiset häviöt
Bioyhteensopivuus	Inertti, ei vierasainereaktioita hermosolujen kanssa, ei muutoksia elimistön tai molekyylien toiminnassa
Kovuus	Mekaanisen ja syövyttävän kuormituksen kesto, hetkellisten mekaanisten kuormien kesto implantoinnissa

Bioyhteensopivuus

Kemiallisesti ja biologisesti DLC-pinnoitteet ovat inerttejä ja bioyhteensopivia [1,5,9,35,39]. Inertiys on erittäin tavoiteltu ominaisuus pinnoitteilta biosovelluksissa, missä halutaan mahdollisimman vähän reaktioita vierasesineen ja elimistön välillä. Erityisesti sovelluksessa, joka joutuu verikontaktiin ja halutaan välttää biolikaantumista, inertti pinnoite on välttämätön. Tällainen tilanne on esim. verisuonistontissa ja bioelektrodeissa. Merkittävään verikontaktiin joutuvat DLC-pinnoitteet eivät vielä selviydy pitkäaikaisesta altistuksesta, mutta lyhytaikainen tai keskipitkä verikontakti eivät aiheuta ongelmia [39]. Bioyhteensopivuutta on parannettu seostamalla typeä, fosforia ja volframia DLC-pinnoitteeseen [20,40]. DLC on osoitettu myös hermosolujen kanssa bioyhteensopivaksi materiaaliksi [41]. DLC soveltuu inerttiytensä ja bioyhteensopivuuden puolesta erityisen hyvin bioelektrodimateriaaliksi, mutta pitkäaikaisissa implantoinneissa käytettävien DLC-pinnoitteiden bioyhteensopivuutta tulee vielä tutkia [39]. DLC ei tietävästi reagoi elimistön eri molekyylien kanssa muuttaen niiden toiminnallisuutta tai aiheuta ei-haluttuja reaktioita, mikä on erityisen tärkeää elimistön toiminnallisuutta mittaavissa asetelmissä. Lisäksi DLC:tä on onnistuttu biofunktionalisoimaan, millä voidaan vaikuttaa vierasesinereaktioihin elimistössä [42,43,75].

Kuormituksen kesto

DLC-pinnoite on erittäin kovaa, joten se kestää paljon kulutusta. Sillä on myös pieni kitkakerroin ja hyvä korroosionkesto [17,44]. DLC:tä on pinnoitettu näiden ominaisuuksien vuoksi koneenosiin ja muihin erittäin paljon kulutuskestävyyttä vaativiin sovelluksiin [1]. Biosähköisissä laitteissa vaaditaan usein samanlaisia ominaisuuksia. Kehoon implantoitavat materiaalit kokevat monissa sovelluksissa yhdistetyn mekaanisen ja

syövyttävän kuormituksen, mikä voi johtaa korroosioväsymiseen. Lisäksi implanttimateriaalien liukeneminen elimistöön halutaan usein estää [5]. Tällaisissa sovelluksissa DLC-pinnoite on erittäin hyvä, koska se kestää kulutusta sekä korroosiota estäen samalla alusmateriaalipartikkelien liukenemisen elimistöön. Bioelektrodeihin ei yleensä kohdistu kovaa kuormitusta, mutta joko hauraat tai heikosti alusmateriaaliin kiinnittyneet pinnoitteet voivat irrota elektrodia implantoitaessa. Tällöin pieni kitkakerroin ja mekaaninen kovuus mahdollisen hetkellisten kuormien kestämiseksi on toivottua. Korroosioaltistus on merkittävä riski bioelektrodien toiminnan kannalta, joten pitkäaikaisen implantoinnin ja elektrodien suoriutumisen onnistumiseksi erityisesti neurobioelektrodien tulee kestää ympäristössään suuri ja pitkäaikainen korroosiokuormitus. DLC:n suoriutumisen kannalta olennaiseksi tulee sen adheesio alusmateriaaliin ja pinnoitteen homogeenisuus. Tutkimuksissa on osoitettu, että DLC-pinnoite delaminoituu rasituksessa helposti altistuttuaan biologiselle ympäristölle. Delaminaatio voidaan estää riittävän hyvällä adheesiolla ja yhtenäisellä pinnoitteella. Adheesio paranee erityisesti käyttämällä välikerroksia. Pinnoitteen on oltava yhtenäinen eli siinä ei saa olla pieniä reikiä (engl. *pinhole*). [7,45,46]. Schnupp et. al. raportoivat DLC-pinnoitteen irtoamisen bioelektrodien pinnalta [10], joten DLC:n adheesio-ongelmat tulee huomioida tarkasti myös bioelektrodisovelluksissa. DLC:n adheesio-ongelmat käsitellään kohdassa 3.3.2.

Sisäiset jännitykset

Timantinkaltaisessa hiiliohutkalvossa esiintyy merkittäviä sisäisiä jännityksiä, joiden on havaittu muuttuvan ajan funktiona. Jännitykset ovat pääosin jäännösjännityksiä valmistusprosessista. Mitä enemmän pinnoitteeseen on syntynyt sp^3 -sidoksia, sitä suurempia sisäisiä jännityksiä pinnoitteessa esiintyy. [1] Syyksi on esitetty DLC:n muodostumismekanismeja, joka on esitetty tarkemmin seuraavassa luvussa. DLC-kalvojen pehmenemisen sekä sisäisten jännitysten pienenemisen on esitetty johtuvan hiili-hiili $-sp^3$ -sidosten muuttumisesta hiili-hiili $-sp^2$ -sidoksiksi tai hiili-vety $-sp^3$ -sidoksiksi [21]. Seostamattoman DLC:n sisäisen jännityksen pieneneminen on suoraan verrannollinen pinnoitteen pehmenemiseen ja sp^3 -sidossuuden vähenemiseen [47]. DLC-pinnoitteiden sidosten muutoksia käyttöolosuhteissa on kuitenkin tutkittu vähän ja merkittäviä muutoksia on huomattu vasta useamman vuoden jälkeen pinnoituksesta [21]. Vaikka sidossuhde on määräävin tekijä DLC-ohutkalvon jännitysten ja kovuuden suhteen, on myös alusmateriaalin ja pinnoitteen kimmokerrointen eroilla vaikutusta [48]. Suuri sisäinen jännitys aiheuttaa usein ongelmia pinnoitteen adheesiossa alusmateriaaliin ja DLC-kalvo ilman välikerrosta irtoaa yleisesti käytettyjen biomateriaalien päältä [7]. Kappaleessa 3 käsitellään tarkemmin timantinkaltaisen hiilen adheesio.

2.2 Timantinkaltaisen hiilen muodostuminen

Timantinkaltainen hiilipinnoitteen muodostuminen alkaa pinnoitettavan alusmateriaalin pinnan alapuolella [1]. Mekanismeja kutsutaan ali-istutukseksi (engl. *subplantation*) eli kyseessä pinnan alla tapahtuva matalaenerginen istutus. Korkeaenergiset hiili-ionit törmäävät pintaan, tunkeutuvat alusmateriaaliin ja muodostavat keskenään hiili-hiili $-sp^3$ -sidoksia [1]. Tarkkaa sidosten ja rakenteen muodostumista ei kuitenkaan tunneta ja DLC:n muodostumiselle on esitetty kirjallisuudessa monia eri malleja. Mallit ovat usein riippuvaisia valmistustekniikasta.

Hiilisidoksista sp^2 -sidokset ovat energeettisesti suosittavia silloin, kun tilavuus ei ole rajattu. Yhdessä esitetyistä malleista sp^3 -sidokset muodostuvat puristusjännityksestä juuri rajatun tilavuuden vaikutuksesta. Puristusjännitys pakottaa sp^2 -sidokset lähem-

mäksi toisiaan, jolloin energgeettisesti edullisemmaksi tulee sp^3 -sidosten muodostuminen. Tämän jälkeen sp^3 -sidokset keräytyvät yhteen amorfiseksi rakenteeksi. Osa sidoksista jää sp^2 -hybridisaatioon, jolloin muodostuvaan DLC:hen jää grafiittisia alueita. [1,44]

Toinen ehdotettu mekanismi perustuu sp^3 -sidostuneen rakenteen suurempaan tiheyteen verrattuna sp^2 -sidokselliseen hiileen. Toinen teoria on osa kolmatta esitettyä teoriaa, joka perustuu myös aiemmin mainittuun rajatun tilavuuden vaikutukseen alitutuksessa. Rajatussa tilavuudessa, johon tulee jatkuvasti uusia hiili-atomeja, tiheys kasvaa metastabiilisti. Tällöin sp^3 -sidokset ovat suosittavia, koska niiden muodostaessa rakenteen kokonaistilavuus jää pienemmäksi eli kun tilavuus on rajattu sp^3 -sidokset pystyvät muodostamaan enemmän sidoksia. Yleisesti DLC:n tiheyden kasvaessa paikallinen sitoutuminen muuttuu sp^3 -sidoksien suuntaan. Pinnoitteen tiheydestä voidaankin päätellä suuntaa antavasti pinnoitteen timantinkaltaisuus eli sp^3 -sidosten määrä. [1] Tiheys voidaan määrittää esim. röntgenheijastusspektroskopialla, joka esitellään luvussa 2.4.1.

Korostettakoon vielä, että muodostumismekanismeja ei voida selittää täysin millään mallilla, vaan kaikki edellä esitetyt mallit ovat puutteellisia ja enemmän toisiaan tukevia kuin toisiaan poissulkevia. Merkittävin ratkaisematon ongelma on pinnoitteen relaksaatioprosessi, jonka seurauksena sp^3 -sidosten suhteellinen määrä vähenee korkeilla ioni-energioilla ja korkeissa lämpötiloissa pinnoitettaessa [1]. Relaksaatiota tapahtuu myös ilmassa spontaanisti, koska sp^2 -sidokset ovat energgeettisesti suosittavampia kuin sp^3 -sidokset ei-rajatussa tilavuudessa [21]. Tästä johtuu DLC:n metastabiili luonne.

Pinnoituksessa hiili-ionit, joiden energiat ovat välillä 10-1000 eV, uppoutuvat alusmateriaaliin muutaman nanometrin syvyydelle. Hiili-ionit menettävät energiansa elastisiin törmäyksiin alusmateriaalin atomien ja pinnalle jo implantoituneiden hiiliatomien kanssa. [1,44] Energiaa, joka riittää pinnan läpäisyyn, kutsutaan läpäisykynnykseksi E_p . Toinen tärkeä energia timantinkaltaisen hiilen muodostumisprosessissa on siirtokynnys E_d . Siirtokynnyksen suuruus on minimienergia, mikä pintaan törmäävältä ionilta vaadittaa sitoutuneen atomin syrjäyttämiseksi ja pysyvän Frenkel (vakanssi-välitila) –parin luomiseksi. Pinnan sitoutumisenergia E_b vetää ioneita puoleensa, mikä kasvattaa ionin energiaa sen osuessa pintaan. [1] Tällöin kokonaisläpäisykynnys on

$$E_p \sim E_d - E_b. \quad (1)$$

Matalaenergiset ionit eivät läpäise pintaa vaan kiinnittyvät siihen. Pinnalle kiinnittyvät hiili-ionit muodostavat sp^2 -sitoutunutta hiiltä eli grafiittia [1].

2.3 Valmistusmenetelmät

Timantinkaltaista hiiltä on valmistettu useilla eri menetelmillä. Käytettyjä menetelmiä ovat ionisuihku, massavalikoitu ionisuihku, sputterointi, katodinen kaaripurkaus, pulssilaserpinnoitus ja plasmatehostettu kaasupinnoitus (engl. *plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD). Tämän työn rajoissa käsitellään vain katodinen kaaripurkaus, koska menetelmää käytettiin työn näytteiden valmistukseen. Valmistettavien timantinkaltaisten hiilipinnoitteiden ominaisuudet ovat hyvin valmistusmenetelmäriippuvaisia, joten taulukossa 2 on esitetty eri menetelmien etuja, haittoja sekä muodostuvien DLC-ohutkalvojen luonne riippuen valmistustavasta.

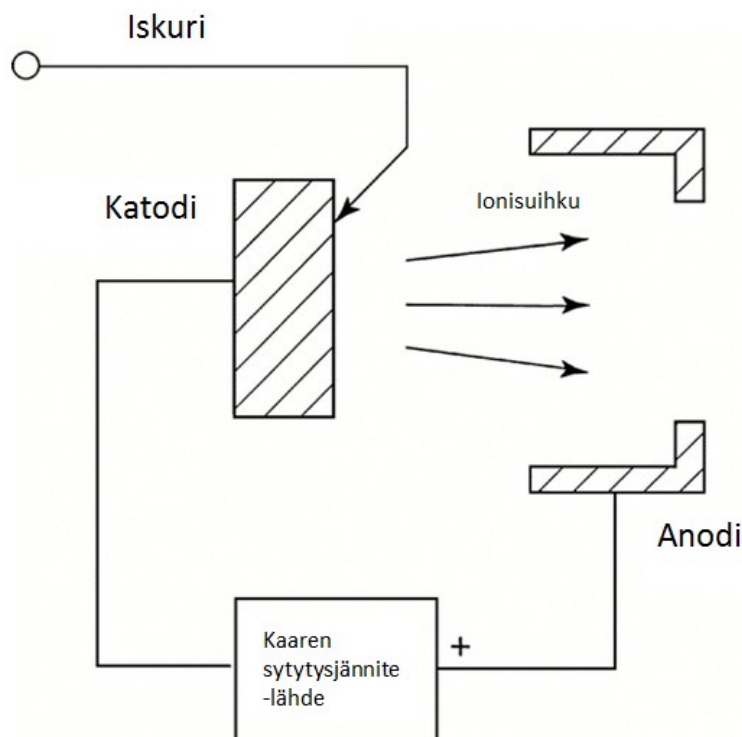
Taulukko 2. Timantinkaltaisen hiilen valmistusmenetelmät ja niiden vertailu.

Valmistusmenetelmä	Edut	Heikkoudet	Muodostuvan DLC:n rakenne	Lähde	Alue kuvassa 1
Ionisuihku	Helppo, mahdollisuus käyttää monenlaisia alusmateriaaleja	Pinnoitteen ominaisuuksien kontrollointi vaikeaa tai rajoitettua, epäpuhtaudet pinnoitteessa	ta-C; ta-C:H, a-C, a-C:H	[35,38,49]	musta, lila, vihreä
Massavalikoitu ionisuihku	Samat kuin ionisuihkulla, ei epäpuhtauksia pinnoitteessa	Kallis, pinnoitteen ominaisuuksien kontrollointi vaikeaa,	ta-C, ta-C:H	[29]	Musta, lila
Sputterointi	Helppo, halpa	Pinnoitteen epätasaisuus ja vaihteleva laatu	a-C, a-C:H	[50-52]	Vihreä
Katodinen kaaripurkaus	Voidaan valmistaa erittäin kovia DLC-pinnoitteita, pinnan tasaisuus ja tasalaatuisuus, helppo kontrolloida, helppo seostaa osana prosessia, epäpuhtauksien minimointi suodatuksilla	Kallis laitteisto, vain yhdenlaista DLC:tä	ta-C	[26,53-56]	Musta
Pulssilaser	Pinnoitteen paksuuden kontrollointi helppoa	Pinnoitteen ominaisuuksien kontrollointi vaikeaa	ta-C, a-C	[22,24]	Musta, vihreä
PECVD	Pinnoitteita helppo seostaa osana pinnoitusprosessia, mahdollisuus käyttää teollisessa mittakaavassa	Vaatii korkean lämpötilan, alusmateriaalien käyttörajoitukset, ei mahdollisuutta valmistaa kovia DLC-pinnoitteita, kallis	a-C, a-C:H	[28,30,57-58]	Vihreä, sininen

2.3.1 Katodinen kaaripurkaus

Katodinen kaaripurkaus on niin teollisesti kuin tutkimuksellisesti käytetty menetelmä valmistettaessa DLC:tä [1]. Siinä synnytetään kaaripurkaus grafiittikatodin ja pienen iskurin välille tyhjiössä. Iskuriin on kytketty jännite ja sillä kosketetaan katodia ja vedetään pois päin katodin pinnalta jolloin kaaripurkaus syntyy. Kaaripurkaus synnytetään matalan jännitteen ja korkean virran avulla. Plasman ionitiheys voi olla suurimmillaan jopa 10^{13} cm^{-3} . Kaaripurkaus on kapea, normaalisti 1-10 μm ja sillä on erittäin korkea

virrantiheys (10^6 - 10^8 A cm⁻²). Koska kaaripurkaus syntyy räjähdysemissio-menetelmällä, siinä myös syntyy neutraaleja pienhiukkasia. Nämä haittaavat pinnoitus-prosessia, joten ne pyritään suodattamaan ennen niiden päätymistä pinnoitettavalle ma-teriaalille. Syntynyt ionisuihku ohjataan sähkömagneettisesti pinnoituskammioon. [1] Kuvassa 4 on esitetty katodisen kaaripurkauslaitteiston periaatekuva.



Kuva 4. Katodisen kaaripurkauksen periaate. Iskurin ja katodin välille syntyy kaaripurkaus, mikä synnyttää ionisuihkun. Katodina DLC:n pinnoituksessa käytetään grafiittia. Muokattu lähteestä [59].

Katodisella kaaripurkauksella voidaan valmistaa kovimpia eli ta-C-DLC – rakenteita, jotka ovat lisäksi lähes vetyvapaita. Menetelmä on myös nopea ja halpa verrattuna muihin fysikaalisiin pinnoitusmenetelmiin. Sillä voidaan pinnoittaa myös eristeitä. Heikkoutena on joidenkin sovellusten vaatima tarkempi suodatus ja se, että katodilla oleva kaaripurkauksen pää on epästabiili, mikä vaikuttaa pinnoituksen laatuun ja pinnoitusnopeuteen. [1,5]

Katodista kaaripurkausta voidaan käyttää jatkuva- tai pulssimoodissa. Moodi kuvaa kaaripurkauksen luonnetta. Edellä kuvattu menetelmän toimintaperiaate kuvaa jatkuvamoodista pinnoitusprossia. Pulssimoodi eroaa jatkuvasta siten, että siinä läpilyönti synnytetään kondensaattorien tai laserin avulla, ja se kestää tietyn ajan. Tätä toistetaan tarvittava määrä riippuen halutun pinnoitteen paksuudesta. Pulssimoodissa voidaan siis kontrolloida muodostuvan pinnoitteen paksuutta tarkemmin kuin jatkuvamoodissa. Yleisesti on todettu, että pinnoitusnopeus kaaripurkausmenetelmässä on suoraan verrannollinen elektronivuohon katodilta. [1]

Jatkuvamoodissa kaaripurkaus pyrkii kuluttamaan grafiittikatodia samasta kohdasta, koska kaaripurkauspisteen kohdalla hiilen johtavuus on suurempi. Kaaripurkaus pyrkii pysymään täten samassa kohdassa kuluttaen puolijohtavaa hiilikatodia voimakkaasti

pieneltä alueelta. Ilmiötä voidaan ehkäistä uudelleen sytyttämällä läpilyönti, käyttämällä magneettikenttää kaaripurkauksen ohjaukseen katodin pinnalla tai käyttämällä laseria plasman muodostamiseen katodilta. Pulssimoodia käytettäessä ilmiöltä vältytään, koska kaaren uudelleen sytyttäminen toistuu menetelmässä jatkuvasti. [1]

Pinnoitusnopeuteen vaikuttaa myös suodattimessa tapahtuvat ionien törmäykset suodatimen seinämiin. Tätä voidaan ehkäistä suodatimen seinämien positiivisella esijännitteellä, koska syntyvä plasma koostuu pääosin C^+ -ioneista. [1]

Menetelmän etuna moniin muihin valmistusmenetelmiin on mahdollisuus seostaa DLC:tä pinnoitusprosessissa [53]. Lisäksi laitteiston osana on yleensä sputterointilaitteisto, jolla voidaan valmistaa välikerrosrakenteita.

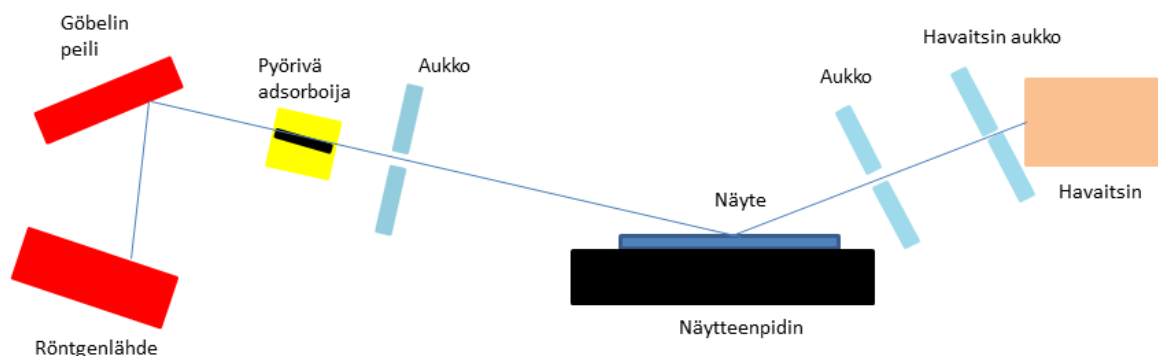
2.4 Timantinkaltaisen hiilen tutkimusmenetelmät

Timantinkaltaisen hiilen tutkimusmenetelmät pyrkivät selvittämään pinnoitteen sidoluonteen, pinnoitteen yhteneväisyyden, mekaaniset ominaisuudet sekä adheesion alusmateriaaliin. Tässä luvussa käsitellään työssä käytettäviä tutkimusmenetelmiä pois luki- en adheesion testaamisen, joka esitellään erikseen luvussa 3.4. Tässä luvussa esitettyjen menetelmien lisäksi on olemassa paljon muitakin tutkimusmenetelmiä, joita käytetään DLC:n tutkimuksessa yleisesti, mutta niitä ei esitetä tämän työn laajuudessa vaan lukee suositteluaan tutustumaan lähteisiin [1,44].

2.4.1 Röntgensäteilymenetelmät

Röntgensäteet ovat sähkömagneettista säteilyä, joiden aallonpituus on 0.01-10 nm. Niiden avulla voidaan tutkia monia materiaalien ominaisuuksia mihin näkyvän valon aallonpituuksilla ei kyetä.

Röntgenheijastusspektroskopia (engl. *X-ray reflectivity spectroscopy*, XRR) on yleisesti käytetty menetelmä ohutkalvojen ja monikerrosrakenteiden karakterisointiin. Menetelmää käytetään paljon optoelektroniikkateollisuudessa. Sillä voidaan mitata mm. parametrivapaasti DLC-pinnoitteiden tiheys. [1,60] XRR:ää on käytetty erilaisten DLC-pinnoitteiden tiheyden, karheuden ja kerrospaksuuden mittaamiseen. Kirjallisuudessa esitetään XRR:ää parhaaksi menetelmäksi mitata DLC-pinnoitteiden tiheyttä. [60] Menetelmä soveltuu karheusanalyysiin myös teollisessa mittakaavassa, sillä menetelmällä voidaan mitata nopeasti suuria pinta-aloja ($\sim 1 \text{ cm}^2$) verrattuna atomivoimamikroskopiaan. Menetelmän matemaattinen tausta on esitetty lähteessä [61]. Kuvassa 5 on esitetty kuva XRR-mittausasetelmasta.



Kuva 5. XRR-spektroskopian mittaussasetelma. Muokattu lähteestä [62].

Kiinteiden aineiden heijastuskerroin röntgensäteille on hieman alle 1. Tästä seuraa, että röntgensäteillä on kriittinen kulma ulkoiselle kokonaisheijastukselle. Heijastuskerroin on riippuvainen näytteen elektronien kokonaistiheydestä, joten pinnoitteen massatiheys voidaan päätellä kriittisestä kulmasta. Tiheät ta-C –pinnoitteet heijastavat kaiken pinnalle tulevan röntgensäteilyn uloimmalta pinnalta, kun taas harvemmat a-C - ja a-C:H –pinnoitteet antavat kriittisen kulman sekä pinnoitteelle että alusmateriaalille. [1] Mittausta varten DLC pinnoitetaan yleensä hyvänä ja stabiilina referenssimateriaalina pidetyille piille. Kriittistä kulmaa suuremmilla kulmilla pinnasta ja pinnoite-alusmateriaali – rajapinnasta heijastuvat säteet interferoivat synnyttäen jaksollisen signaalin, mistä voidaan päätellä pinnoitteen paksuus. XRR:llä tapahtuvan paksuuden määrittämisen on havaittu olevan hyvin samanlaisia läpivalaisumikroskoopilla tehtyjen paksuusmääritysten kanssa eli niillä saadut pinnoitteiden paksuudet ovat samaa suuruusluokkaa [63]. XRR:n etuna moniin menetelmiin on sen helppokäytettävyys, laajalta pinta-alalta tapahtuva mittaaminen ja näytteen säilyminen ehyenä sekä muuttumattomana mittauksissa.

Menetelmällä voidaan mitata todella ohuita pinnoitteita. Jopa 5-8 nm paksuisia DLC-pinnoitteita on mitattu XRR:llä, mutta menetelmä vaatii tällöin enemmän signaalinkäsittelyä [1]. XRR:llä on lisäksi havaittu DLC-pinnoitteissa kerrostumista. Pinnoituksessa muodostuu eri tiheydellisiä amorfisia hiilikerroksia, mitkä yleensä jaetaan pintaosaan, bulkkiin ja rajapintaosaan. Näillä osilla on hieman erilaiset ominaisuudet, mikä täytyy huomioida signaalin sovituksessa. [60]

XRR:n kanssa samalla laitteistolla voidaan suorittaa myös röntgendiffraktiospektroskopiamittauksia (engl. *X-ray diffraction spectroscopy* XRD). Menetelmä perustuu nimensä mukaisesti röntgensäteiden diffraktioon näytteen atomeissa. Röntgensäteet osuvat näytteen atomien elektroneihin, jolloin elektronit joutuvat huokuvaan liikkeeseen. Tämän liikkeen seurauksena elektroni emittoi fotonin. Röntgensäteiden diffraktiossa tietyn aallonpituuden säteet interferoivat vahvistavasti ja tietyn aallonpituuden säteet heikentävästi. Vahvistavat säteet syntyvät eri atomitasojen elektroneista, jolloin atomitasojen välinen etäisyys voidaan määrittää Braggin lain avulla kaavan (2) mukaisesti:

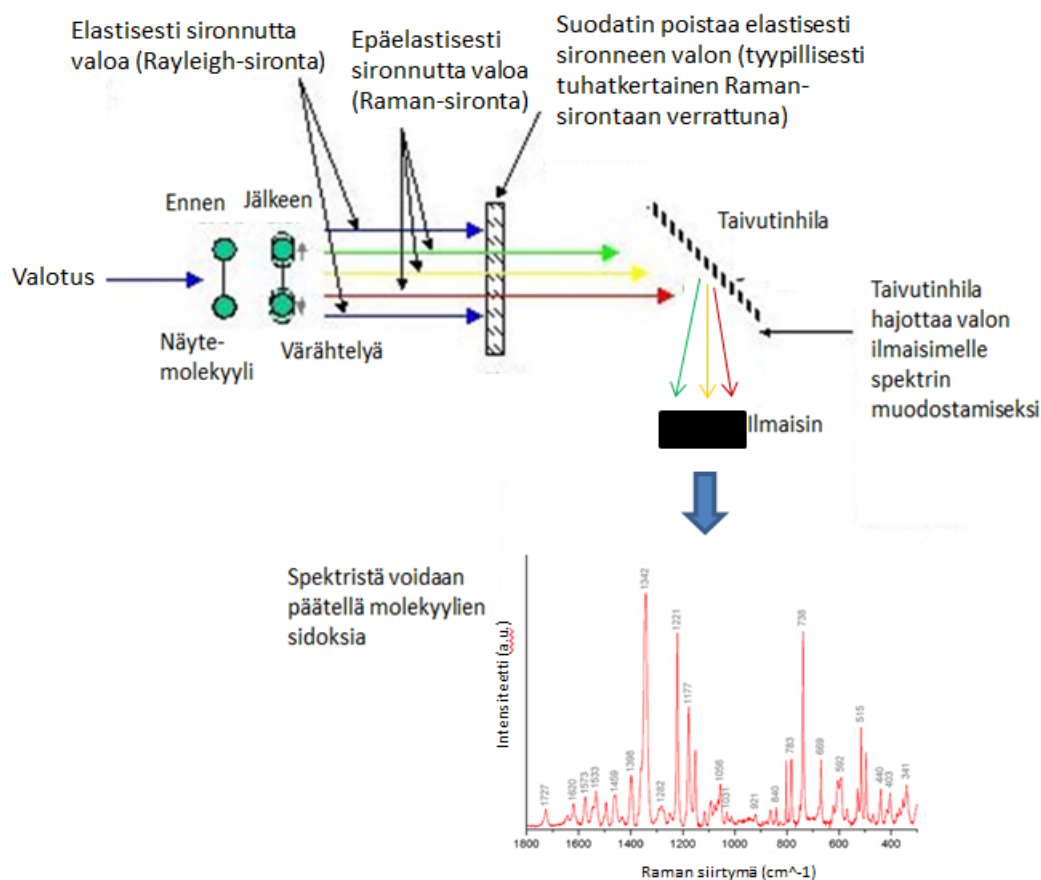
$$n\lambda = 2d \sin(\beta), \quad (2)$$

missä λ on säteilyn aallonpituus, d on sirontatasojen välinen etäisyys, β tulevan ja siroavan aallon välisen kulman puolikas ja n on kokonaisluku, mikä kuvaa sironnin kertaluokan. [61]

XRD antaa siis tietoa pinnoitteiden rakenteesta, mutta ei paksuudesta. Röntgensädemenetelmien erona on, että XRD:ssä tapahtuu sironta mitattavan materiaalin atomirakenteesta ja XRR:ssä säteet heijastuvat rajapinnoilla. [60,63] XRD:llä voidaan tutkia esim. seostettujen DLC-ohutkalvojen rakennetta, mutta pelkän amorfisen DLC:n tutkimiseen XRD:tä ei voida käyttää muutoin kuin amorfisuuden toteamiseen. XRR on suosittu menetelmä vaikeasti mitattavan DLC-pinnoitteen paksuuden ja tiheyden määrittämisessä, joten sitä käytetään tässä työssä valmistettujen ohutkalvojen mittaamisessa.

2.4.2 Raman-spektroskopia

Raman-spektroskopia on eräs perustutkimusmenetelmistä DLC:lle. Sitä käytetään yleisesti DLC-pinnoitteen sp^3/sp^2 -sidossuhteen määrittämiseen [1,2,55,64-66]. Menetelmässä tutkittavaa pintaa tai kappaletta valotetaan monokromaattisella valolla, jonka aallonpituus on yleensä näkyvän valon tai ultraviolettivalon alueella. Valolähteenä käytetään laseria. Valo siroaa pinnoitteessa olevien molekyylien sekä sidosten värähtelyn ja fononien vuorovaikutusten takia. Siroaviin fotoneihin tulee muutoksia eli siroavan valon energia on muuttunut suhteessa valaisevaan valoon. Raman-spektroskopiassa siis käytännössä mitataan pinnalta siroavien säteiden aallonpituutta ja verrataan sitä valotuksessa käytettävään aallonpituuteen. Tästä voidaan laskea tapahtunut energiamuutos. Energiamuutoksesta voidaan päätellä pinnoitteen eri sidosten värähtely ja tästä voidaan johtaa sidosten osuudet. [65-68] Näkyvän valon alueella toimivaa Ramania kutsutaan Vis-Ramaniksi, ultraviolettialueella toimivaa UV-Ramaniksi. Kuvassa 6 on esitetty Raman-spektroskopian toimintaperiaate.



Kuva 6. Raman-spektroskopian periaatekuva. Muokattu lähteestä [69].

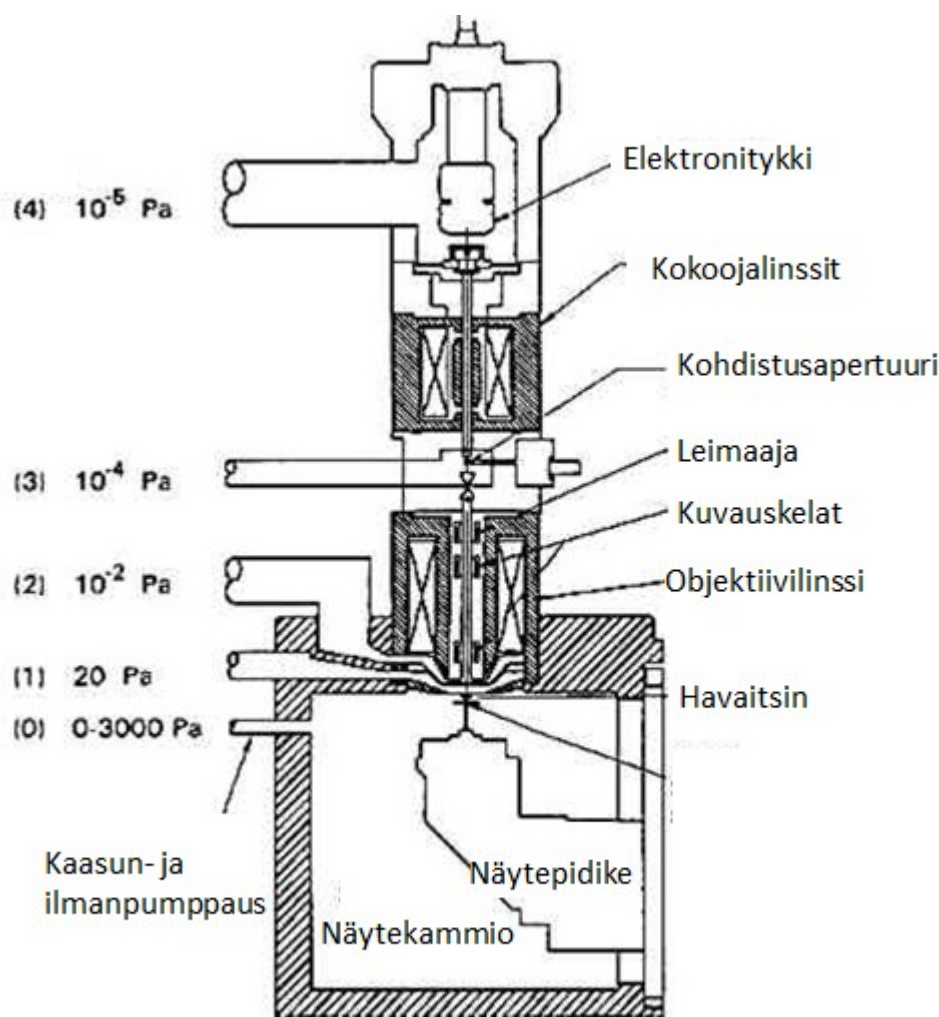
Näkyvän valon alueella olevalla laserilla saadaan pinnoitteesta aktivoitua sp^2 -sidokset. Riippuen sidostyyppistä ja sidosten suunnasta, nähdään Raman-spektrissä kaksi loivaa huippua. Näitä kutsutaan D- ja G-huipuiksi. G-huippu on seurausta yhdensuuntaisista grafiitin sp^2 -sidoksista ja D-huippu hiilirengasrakenteissa olevista satunnaisiin suuntiin (engl. *disorder*) olevista sp^2 -sidoksista. Vis-Raman-spektriä hallitsevat nämä kaksi huippua, jotka menevät osittain päällekkäin. Mitattava signaali täytyykin dekonvoluoida, jotta siitä saadaan esille G- ja D-huiput. Sovitus voi aiheuttaa merkittävää virhettä tuloksiin ja siksi datan käsittelyssä tulee olla erityisen huolellinen. Sovitettujen huippujen intensiteettien suhteesta eli nk. I_D/I_G -suhteesta pyritään määrittämään sp^3/sp^2 -sidossuhde ja suuntaa antavasti pinnoitteen timantinkaltaisuus. Vis-Ramanilla saatava tieto pelkästään sp^2 -sidoksista ei välttämättä anna tässä kovinkaan tarkkaa tulosta, kun tarkkaa sp^3 -sidosten määrää ei tunneta. [64,66] Vis-Raman on kuitenkin erittäin laajasti käytetty DLC:n tutkimusmenetelmä [1,64,65,66].

UV-Ramanin alueella ilmestyy spektriin kolmas huippu, jota kutsutaan T-huipuiksi. Sen esitetään olevan seurausta σ -sidosverkon tilatiheysvärähtelyjen keskiarvosta eli sillä saadaan tietoa suoraan sp^3 -sidoksista ja niiden määrästä [64,66]. Toisin kuin vis-Ramanilla, UV-Ramanilla saadaan sp^3 -sidoksien määrä suoraan ja on täten erityisesti kovien DLC:n ohutkalvojen tutkimisessa suositeltu sidostyyppi- ja rakennetutkimusmenetelmä [66]. UV-Raman vaatii erikoislaitteiston osaksi Vis-Raman-laitteistoa, mikä yleensä rajoittaa UV-Ramanin käyttömahdollisuuksia.

2.4.3 Elektronimikroskopia

Elektronimikroskopiaa voidaan käyttää DLC-pinnoitteen morfologiseen ja rakenteelliseen tutkimukseen. Niillä saadaan yksityiskohtaista tietoa mm. pinnoitteen yhtenäisyydestä ja pinnoitteen kiinnittymisestä alusmateriaaliin.

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (engl. *Scanning electron microscope SEM*) on tehokas menetelmä pinnoitteen homogeenisuuden tutkimiseen. Lisäksi SEM:llä tehdään lähes aina alusmateriaalitutkimusta ennen pinnoitusta. Menetelmä perustuu pinnoitteeseen törmäävien korkeaenergisten elektronien siroamisen ja näytteestä irtoavien elektronien analyysiin. Näytteeseen törmääviä elektroneja kutsutaan primäärielektroneiksi ja näytteestä irtoavia elektroneja kutsutaan sekundäärielektroneiksi. Kuvassa 7 on esitetty poikkileikkauskuvaa SEM:stä. SEM:llä voidaan tutkia monenlaisia pintoja, minkä takia se on erittäin käytetty menetelmä. Pintojen tulee olla johtavia. Huonosti johtaville pinnoille sputteroidaan ohut kerros johtavaa materiaalia SEM-analyysin mahdollistamiseksi. Lisäksi näyte asetetaan alipainenäytekammioon, joten siinä ei saa olla mitään alipaineessa höyrystyvää ainetta kuten vettä. Vesipitoiset näytteet kuivataan SEM-analyysiin eri menetelmillä. [70]



Kuva 7. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin poikkileikkauskuva. Muokattu lähteestä [71].

SEM:llä voidaan analysoida DLC-ohutkalvolta mahdollisesti löytyviä pieniä reikiä, testien aiheuttamia pinnoitteen irtoamisia tai muita rakennevaurioita. Sillä voidaan myös tutkia alusmateriaaleja ja niille suoritettujen käsittelyjen vaikutuksia. [70]

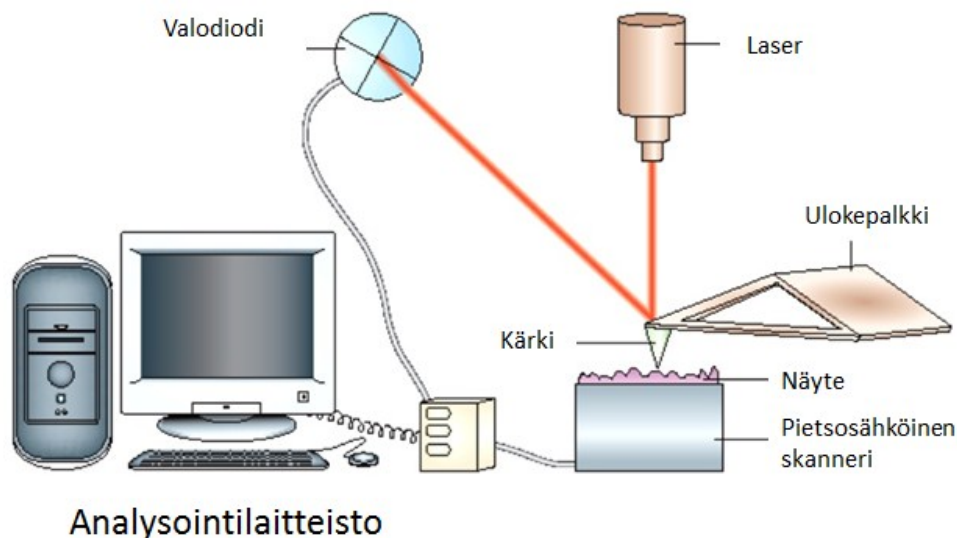
SEM:n yhteyteen voidaan asentaa energia- tai aallonpituushajontaröntgenspektroskopia (engl. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* EDS tai EDX, *Wavelength dispersive X-ray spectroscopy* WDS), joilla voidaan suorittaa analysoitavasta näytteestä alkuaineanalyysi. Yleensä käytetään EDS:ää, joka perustuu pinnan pommitukseen korkeaenergisillä elektroneilla. Elektronisuihku irrottaa näytteessä olevien atomien sisäkuorten elektroneja, jolloin atomien ylemmiltä kuorilta putoaa elektroneja syntyneeseen aukkoon. Samalla vapautuu energiaa fotonina. Fotonien, joiden energia on röntgensäteilyn alueella, voidaan mitata erikoislaitteistolla. Tätä laitteistoa kutsutaan energiahajontaspektrometriksi. Jokaisella alkuaineella on ominainen piikki mitattavassa röntgenspektrissä, mistä alkuaineet voidaan tunnistaa. Usein kuitenkin piikit menevät toistensa päälle ja alkuaineiden tunnistaminen voi olla vaikeaa. Erittäin ohuiden pinnoitteiden analysointi on vaikeaa, koska ohutkalvon läpi analysoituu myös alusmateriaali. Alusmateriaalin piikit saattavat peittää alleen tai vahvistaa joitain ohutkalvomateriaalin piikkejä, jolloin analyysi ei ole luotettava. EDS:ää käyttämällä voidaan tunnistaa eri alkuaineita, joita on tarttunut DLC-pinnoitteille ympäristörasitustesteissä. [45,46,70]

Läpivalaisuelektronimikroskopia (engl. *Transmission electron microscopy* TEM) on tehokas tutkimusmenetelmä ohutkalvojen tutkimuksessa. TEM:llä saadaan yksityiskohtaista tietoa näytteen sisäosista tutkimalla niiden poikkileikkauksia. TEM:n tarkkuus on suurempi kuin SEM:n, joten sillä saadaan yksityiskohtaisempaa tietoa pinnoitteista.

TEM toimii kuin optinen mikroskooppi, mutta näytteen analysointiin käytetään fotonien sijasta elektroneja. Korkeaenerginen elektronisuihku läpäisee tutkittavan näytteen. Näytteen tulee olla huomattavan ohut (~100nm) verrattuna SEM:iin ja moneen muuhun tutkimusmenetelmään, mikä aiheuttaa yleensä suurimmat haasteet TEM-analyysissä. TEM:llä voidaan tutkia erityisesti DLC-ohutkalvojen, välikerrosten ja alusmateriaalin muodostaman systeemin poikkileikkauskuvaa, mistä saadaan yksityiskohtaista tietoa kerrosten rakenteesta, mahdollisista keskinäisistä reaktioista ja materiaalien sekoittumisesta toisiinsa. TEM on siis erittäin tehokas menetelmä DLC-pinnoitteiden tutkimisessa, koska sillä saadaan yksityiskohtaista tietoa mm. pinnoitteen paksuudesta ja amorfisuudesta sekä mahdollisista kerrosten sekoittumisista. TEM:llä voidaan suorittaa myös alkuaineanalyysi (EDX) ja kiderakenteen tutkimus.

2.4.4 Atomivoimamikroskooppi

Atomivoimamikroskooppi (engl. *Atomic force microscope* AFM) on erittäin tehokas tutkimusmenetelmä erilaisten pintojen topografian tutkimiseen. Menetelmällä saadaan atomitason tietoa pinnoista. Menetelmä perustuu pintaa analysoivan ulokepalkin ja pinnan väliseen vuorovaikutukseen. Kuvassa 8 on esitetty AFM:n toimintaperiaate. Vuorovaikutus on useiden eri voimien summa, jotka syntyvät pinnan fysikaalisen ja kemiallisen tilan seurauksena. Ulokepalkkia kuljetetaan pitkin tutkittavan näytteen pintaa kuitenkin sitä koskettamatta. Ulokepalkki värähtelee tietyllä taajuudella. Tätä menetelmää kutsutaan ei-kosketukselliseksi –moodiksi (engl. *non-contact mode*). Värähtelytaajuus muuttuu ulokepalkkiin vaikuttavan kokonaisvoiman muuttuessa. Kokonaisvoima on riippuvainen pinnan tilasta ja morfologiasta. Ulokepalkin liikkuesssa pinnalla sen värähtelytaajuus muuttuu paikan funktiona ja muutoksesta voidaan johtaa tieto pinnan tilasta ja morfologiasta tietokoneavusteisesti. Värähtelytaajuuden muutosta mitataan optisesti laserin avulla. AFM:llä voidaan pinnan tilan lisäksi analysoida ohutkalvojen testien aiheuttamia rakennemuutoksia ja vaurioita sekä mitata erittäin tarkasti pinnan karheus. [72] Yleensä AFM:ää käytetään DLC-pinnoitteilla vain tarkkaan karheuden mittaamiseen.



Kuva 8. AFM-laitteisto. Muokattu lähteestä [73].

2.4.5 Pintaenergian tutkimusmenetelmät

DLC:n pintaenergialla on suora vaikutus pintailmiöihin niin teollisissa kuin lääketieteellisissäkin sovelluksissa. Kitkakertoimen pienenemisen DLC-pinnoitteilla tribologisissa testeissä on havaittu korreloivan pintaenergian kanssa [74]. Myös materiaalien bioyhteensovivuus on pintaenergiasta riippuvainen ja pintaenergia vaikuttaa myös biolikaantumiseen [75]. Erityisesti bioelektrodeja funktionalisoidessa tarvitaan tietoa käsittelyjen vaikutuksesta. Vaikutukset voidaan päätellä pintaenergiamittauksista. Pintaenergialla on merkittävä vaikutus materiaalien keskinäiseen adheesioon [76-78]. Pintaenergian muutoksista voidaan päätellä myös vakuumihehkuksen ja titaanivälikerroksen vaikutuksista DLC:n pintaan.

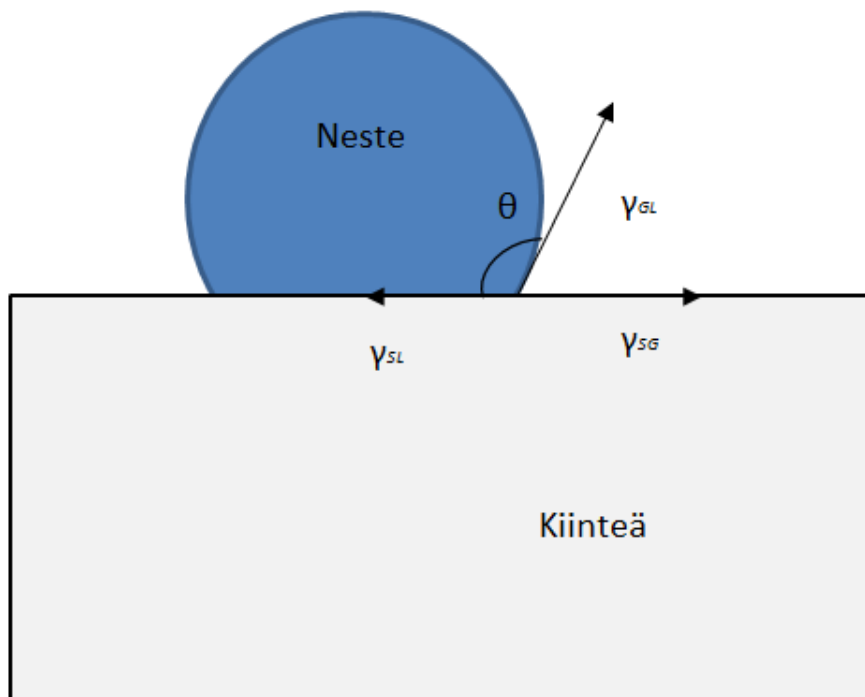
Pintaenergian teoria

Materiaalin pinnan muodostaa erilainen rakenne kuin bulkkimateriaalin rakenne: osa pinnan sidoksista on tyydyttymättömiä sidoksia. Bulkkimateriaali on vuorovaikutuksessa pinnan atomien kanssa pyrkien minimoimaan pinta-atomien määrän, koska niillä on ylimääräistä sidosenergiaa. Tämä johtaa atomien välisten etäisyyksien kasvuun. Tämä vaatii energiaa (työtä) eli systeemi on poissa tasapainosta. Tästä seurauksena pinnalla on pintajännitys ja pinnan vapaaenergia. Pinnan vapaaenergialla tarkoitetaan sitä ylimääräistä energiaa, joka on seurausta pinnan olemassa olost. [76-78]

Kiinteän pinnan pintaenergian arvioimisessa voidaan käyttää nk. Youngin yhtälöä

$$\gamma_{GS} = \gamma_{SL} + \gamma_{GL} \cos \theta, \quad (3)$$

missä γ_{GS} on kiinteän pinnan ja kaasun välinen vapaaenergia, γ_{SL} on kiinteän ja nesteen välinen vapaaenergia, γ_{GL} on nesteen ja kaasun välinen vapaaenergia ja θ on nesteen ja pinnan välinen nk. kontaktikulma. Edellä mainitut vapaaenergiat voidaan esittää vektoreina, mikä on pyritty esittämään havainnollisesti kuvassa 9.



Kuva 9. Kuvaan on merkitty kiinteän pinnan ja nestetipan välinen kontaktikulma θ ; γ_{SL} on kiinteän ja nesteen välinen vapaaenergia; γ_{SG} on kiinteän ja kaasun välinen vapaaenergia ja γ_{GL} on kiinteän ja kaasun välinen vapaaenergia.

Haasteena on yleensä kiinteän pinnan sekä kaasun ja kiinteän välisen rajapinnan pinta-energioiden määrittäminen, koska ne eivät ole helposti mitattavissa. Parametrien määrittäminen vaatii mallien käyttöä, mikä johtaa tulosten malliriippuvuuteen. [76]

Pintaenergian mittaaminen

Pintaenergiaa voidaan mitata muun muassa Sessile drop –menetelmällä. On olemassa myös monia muita menetelmiä pintaenergian määrittämiseksi, mutta niitä ei käsitellä tämän työn puitteissa. Lukijaa suositellaan tutustumaan lähteisiin [76- 78] pintaenergian teorian ja sen mittaamisen osalta.

Sessile drop -menetelmässä materiaalin pinnalle annostellaan pisara nestettä ja mitataan kamera-avusteisesti nesteen kontaktikulma. Mittaus suoritetaan yleensä vähintään kahdella eri nesteellä, koska pintaenergian määrittäminen perustuu matemaattisen mallin ja mitaustulosten yhteensovittamiseen. [25,76]

Pintaenergian määrittämisessä käytetään matemaattisia malleja pinnan tilan ja mitattavan kontaktikulman välillä. Eräs malleista on nk. Fowkesin yhtälö [76-78],

$$\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right) * \left(\frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}}\right) = \sqrt{\gamma_s^p} * \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}, \quad (4)$$

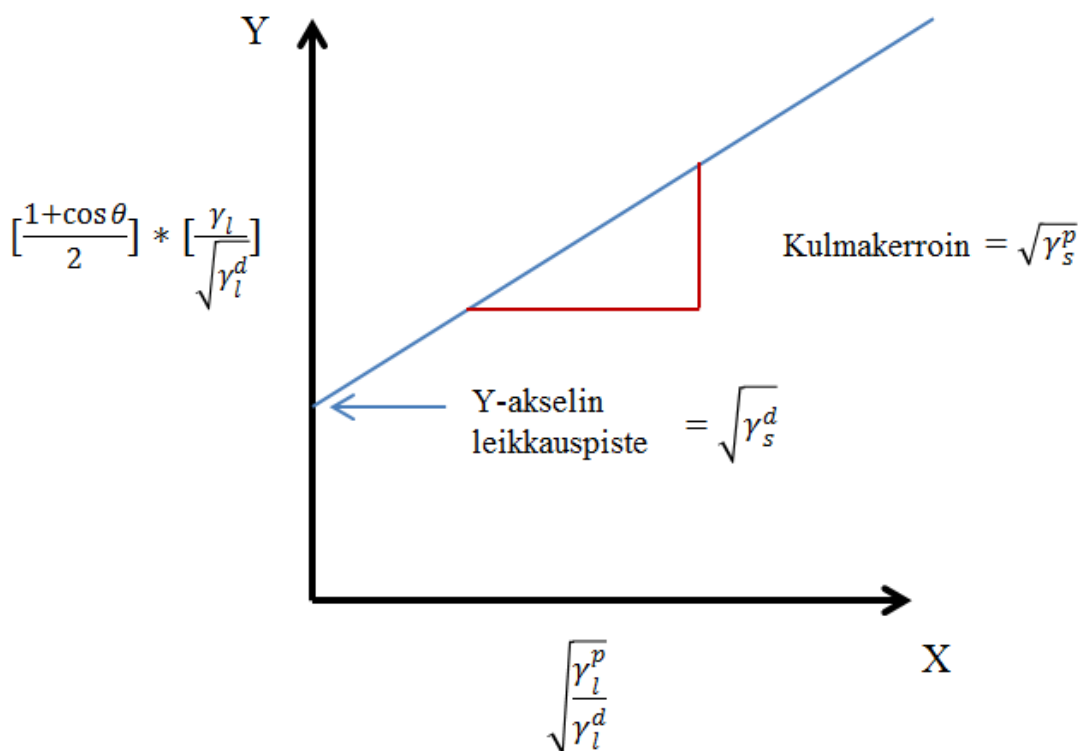
missä, θ on mitattu kontaktikulma, γ_l on käytetyn mittaustilanteen pinnan vapaa energia, γ_l^d on käytetyn mittaustilanteen pinnan vapaan energian dispersiivinen komponentti,

γ_l^p on käytetyn mittaustesteen pinnan vapaaenergian polaarinen komponentti, γ_s^p on mitattavan pinnan vapaaenergian polaarinen komponentti ja γ_s^d mitattavan pinnan vapaaenergian dispersiivinen komponentti.

Kaava 4 on suoran yhtälön muotoa

$$Y = k \cdot X + b, \quad (5)$$

missä Y on mittaustesteen parametreista ja mitatusta kontaktikulmasta laskettava muuttuja, k on suoran kulmakerroin, X on mittaustesteen parametreista laskettava muuttuja ja b on suoran y-akselin leikkauspiste. Kuvassa 10 on havainnollistettu muuttujien yhteyttä.



Kuva 10. Kaavojen 4 ja 6 välinen yhteys. Kuva ei ole todellinen mittauskuvaaaja eikä se ole piirretty todellisiin suhteisiin. Muokattu lähteestä [76].

Mitattavan pinnan vapaa energia γ_s saadaan laskemalla yhteen polaarinen komponentti ja dispersiivinen komponentti, eli,

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d. \quad (6)$$

Kaavoja (4), (5) ja (6) käytetään työn kokeellisessa osiossa näytteiden pintaenergioiden määrittämiseen.

2.4.6 Muiden ominaisuuksien tutkimusmenetelmät

Timantin massatiheys on jopa puolet suurempi kuin grafiitilla. Täten tiheysmittauksilla voidaan saada kuvaa pinnoitteiden sp^3 -sidosten määrästä. Grafiitin tasojen väliset sidokset vievät enemmän tilaa kuin sp^3 -sidoksellinen timantti. Tämä verranto säilyy myös hiilen amorfiseen olomuotoon, joten massatiheyttä mittaamalla voidaan mitata sp^3 -

sidosten osuutta DLC-pinnoitteissa. Menetelmään aiheuttaa epävarmuutta vedyn määrä pinnoitteessa, sillä hiilivedyt vievät paljon tilaa myös ja alentavat tiheyttä, mutta verranto ei ole sama kuin grafiitin ja amorfisen hiilen välillä. Menetelmä sopiikin vain karkeaan arvioon pinnoitteesta. Tiheys voidaan määrittää mittaamalla pinnoittamisen aiheuttama massan lisäys, kelluntakokeilla tai XRR:llä [1].

DLC-pinnoitteiden kovuus ja kimmokerroin voidaan määrittää kohdassa 3.3.3 kuvatulla nanoindentation-menetelmällä.

3 Timantinkaltaisen hiilen adheesio ja tutkimusmenetelmät

Timantinkaltaisen hiilen adheesio eri materiaaleille on tyypillisesti heikkoa ilman erityisjärjestelyitä. Ohuen DLC-kalvon sisäinen jännitys on yleensä niin suuri, että pinnoite ei sovi sellaisenaan yleisten metallien, keraamien tai polymeerien pinnoitteeksi. Ongelma on pyritty ratkaisemaan adheesiota edistävillä välikerroksilla ja muuttamalla muodostuvan DLC-kalvon rakennetta.

3.1 Adheesion teoriaa

Adheesio, eli kahden erilaisen pinnan välinen sitova voima, perustuu yleensä useampaan eri mekanismiin. Tässä kappaleessa esitellään adheesion peruskäsitteet, adheesio-mekanismit, adheesion edistäminen, timantinkaltaisen hiilen adheesio ja yleisimmät adheesion tutkimusmenetelmät.

3.1.1 Adheesion peruskäsitteet

Adheesio on kahden pinnan välinen vuorovaikutus, missä pintojen välille muodostuu sitova voima ja pinnat pyrkivät läheiseen kosketukseen. Hyvällä tai voimakkaalla adheesiolla tarkoitetaan pintojen suurta tartuntalujuutta ja kestävää liitosta. Tällaisen kappaleen murtuminen voi tapahtua rajapinnalla tai materiaalin sisällä. Rajapintahajoamista kutsutaan adheesiomurtumaksi ja materiaalin sisällä syntyvää murtumaa koheesiomurtumaksi. [76-78]

Tartuntalujuutta voidaan kuvata termodynaamisesti adheesiotyön avulla. Adheesiotyö tarkoittaa palautuvaa työtä, joka riittää irrottamaan kaksi pintaa toisistaan. Adheesiotyö voidaan esittää seuraavasti

$$W_a = \gamma_S + \gamma_{GL} - \gamma_{SL} (-\pi_C), \quad (7)$$

missä W_a on adheesiotyö, γ_S on kiinteän pinnan vapaaenergia (jonka arviointimenetelmiä on esitetty kohdassa 2.4.5), γ_{GL} on nesteen ja kaasun välinen vapaaenergia ja γ_{SL} on kiinteän ja nesteen välisen rajapinnan vapaaenergia ja π_C on nk. leviämispaine. Leviämispaine on otettava huomioon pinnoilla, joilla on korkea pintaenergia, koska niiden pinnalle adsorpoituu helposti epäpuhtauksia ympäristöstä. [76-78]

Kaavat (3) ja (7) voidaan yhdistää olettaen leviämispaine mitättömäksi, jolloin saadaan nk. Young-Duprén yhtälö adheesiotyölle

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta), \quad (8)$$

missä W_a on adheesiotyö,, γ_L on nesteen vapaaenergia ja θ on kontaktikulma.

Adheesion edellytyksenä on siis pintojen ”kostuvuus” toisillaan. [76] Kaiken kaikkiaan adheesio on monimutkainen termodynaaminen prosessi ja luonnollisesti monen tekijän summa. Siihen vaikuttavat oleellisesti adheesiomekanismit, jotka kuvataan seuraavassa luvussa.

3.1.2 Adheesiomekanismit

Adheesiota kuvataan yleisesti neljällä eri mekanismilla: mekaaninen tartunta, sähköstaattinen vuorovaikutus, kemialliset sidokset ja diffuusio rajapinnan yli. Tässä luvussa kuvataan lyhyesti adheesion edellytykset ja adheesiomekanismit.

Mekaaninen tartunta

Yksinkertaisin tapa saada kahden materiaalin välille adheesio on muokata ne siten, että ne ovat mekaanisesti kiinni toisissaan. Mekaanista adheesiota voi esiintyä myös mikro- ja nanomittakaavassa pintojen karheutena eli pinnan laaksojen ja huippujen lomittumisenä. Mekaanista adheesiota rajoittaa materiaalien mekaaniset ominaisuudet. [76-78]

Sähköstaattinen vuorovaikutus

Liitettävien kappaleiden pintojen varauksilla on sitova tai hylkivä vaikutus. Varautunut kappale aiheuttaa toiseen varautuneeseen kappaleeseen voiman, jota kutsutaan Coulombin voimaksi F ,

$$F = k * Q_1 * Q_2 / \epsilon_r * r_{12}^2, \quad (9)$$

missä k on Coulombin vakio $8,98755 \cdot 10^9 \frac{Nm^2}{C^2}$, Q_1 kappaleen 1 varaus, Q_2 kappaleen 2 varaus, ϵ_r varausten välisen väliaineen suhteellinen permittiivisyys ja r_{12} kappaleiden 1 ja 2 välinen etäisyys.

Coulombin voiman ollessa positiivinen kappaleet hylkivät toisiaan ja vastaavasti sen ollessa negatiivinen, vetävät toisiaan puoleensa. Sähköstaattisen vuorovaikutuksen merkitys makroskooppisessa adheesiossa on yleensä pieni, mutta mikro- ja nanomittakaavassa merkitys voi kasvaa erittäin suureksi. [76-78] Bioyhteensopivuuden kannalta pinnan varauksella on merkittävä osuus, joten biologissa tai lääketieteellisissä sovelluksissa pintojen varauksella ja sähköstaattinen vuorovaikutus tulee ottaa huomioon [75]. Pinnan karheus yleensä vähentää sähköstaattisen vuorovaikutuksen merkitystä, kun varaukset siirtyvät kauemmaksi toisistaan liitettävien kappaleiden pinnoilla ja läheisesti vuorovaikuttavien pintojen alat pienevät vaikka kokonaispinta-ala suurenisikin.

Kemialliset sidokset

Kappaleiden välisen rajapinnan yli muodostuva kemiallinen sidos voi olla joko primääri- tai sekundäärisidos. Primäärisidoksia ovat kovalentti-, ioni- ja metallisidokset. Sekundäärisidoksia ovat Lifshitz-Van der Waals -voimat ja Lewisin happo-emäs -vuorovaikutukset. Primäärisidosten sidoslujuus on tyypillisesti yli 100 kJ/mol ja sekundäärisidosten alle 100 kJ/mol. Sidosten syntyminen vaatii pinnoilta tiettyä kemiallista tilaa, joka mahdollistaa erilaiset vuorovaikutukset. Luonnollisesti kemialliset sidokset vaativat myös läheisen kontaktin pintojen välille. Adheesiovoima on suoraan riippuvainen muodostuvien kemiallisten sidosten sidoslujudesta. [76-78]

Diffuusio rajapinnan yli

Diffuusio tarkoittaa aineen siirtymistä ja sen aiheuttaa yleensä terminen energia tai kemiallisen potentiaalin gradientti. Terminen energia aiheuttaa aineen liikettä satunnaisesti ja kemiallisen potentiaalin gradientti taas nettoliikettä. Kun materiaali A tuodaan kontaktiin materiaalin B kanssa, ja materiaalit ovat keskenään liukoisia, sekoittuvat materiaalit keskenään. Diffuusio voi ajaa materiaaleja hyvinkin pitkälle toistensa sisään rajapinnalta. Tällöin muodostuva adheesioalue eli diffuusion rajapintafaasi voi olla hyvinkin laaja ja sidos luja. Diffuusion rajapintafaasin kemiallinen koostumus eroaa yleensä merkittävästi molemmista bulkkimateriaaleista. Adheesiolujuuden määrittää materiaalien A ja B mekaaniset ominaisuudet. [76-78]

3.2 Adheesio edistäminen

Ohutkalvojen pinnoitus tapahtuu joko kemiallisilla tai fysikaalisilla menetelmillä. Korkeaenergiset fysikaaliset ionisuihkumenetelmät mahdollistavat monien erilaisten materiaalien pinnoittamisen ohutkalvoina. Pinnoitteen adheesio ja kokonaisvaltaisen onnistumisen kannalta on välttämätöntä tuntea näihin ominaisuuksiin vaikuttavat muuttujat.

Ohutkalvojen pinnoittamisessa alusmateriaalin puhtaus on merkittävä adheesioon vaikuttava tekijä. Likainen ja epätasainen pinta aiheuttaa helposti ohutkalvon irtoamisen. Yleisten alusmateriaalien kuten eri metallien työstössä jää materiaalien pintaan likaa sekä työstöjälkiä. Pinnoitettava materiaali kannattaa tutkia pyyhkäisyelektronimikroskoopilla ennen prosessointia, jotta tieto pinnasta ja sillä esiintyvistä epäpuhtauksista sekä pinnan muodoista selviää. Ohutkalvojen adheesio onnistuminen on mittakaavasta riippuvainen: erittäin ohuet kalvot vaativat tasaisen pinnan, mutta paksummilla kalvoilla epätasainen pinta voi parantaa adheesiota. [1,18,49]

Kun pinnan muoto ja koostumus tunnetaan, voidaan materiaalille suorittaa tarvittavat esikäsitteilyt. Yleensä materiaaleille suoritetaan ultraäänipesu ja tarvittaessa pintoja etsataan kemiallisesti tai sähkökemiallisesti uurteiden ja kuoppien poistamiseksi. Juuri ennen pinnoitusta metalleilta ja keraameilta pyritään poistamaan natiivioksidikerros kasteamalla ne hapossa, minkä jälkeen suoritetaan kuivaus esim. typpisuihkulla. Myös sputterointia käytetään pintojen puhdistamiseksi vielä pinnoitusprosessin alussa. Yleisimmin käytetty sputterointikaasu on argon. [18,49]

3.3 Timantinkaltaisen hiilen adheesio

Timantinkaltainen hiilipinnoite on kova ja sillä on lähes aina suuri sisäinen jännitys [44]. Toisaalta materiaalit, joille DLC:tä pinnoitetaan vaihtelevat laajasti pehmeistä polymeereistä koviin keraameihin. Bioelektrodisovelluksessa alusmateriaalilta vaaditaan riittävää lujuutta, mahdollisimman hyvää sähköistä johtavuutta ja bioyhteensopivuutta mikäli elektrodin pinnoite pettä *in situ*. Luonnollinen valinta on tällöin bioyhteensopiva metalli. Timantinkaltaisen hiilen adheesio on ollut kirjallisuudessa kuitenkin vain kohtalainen eri metalleille johtuen DLC:n suuresta sisäisestä jännityksestä, mekaanisten ominaisuuksien erilaisuudesta sekä jossakin määrin myös lämpölaajenemiskerrointen erilaisuudesta [44]. Lämpölaajenemiskertoimien vaikutus on tyypillisesti pieni, koska DLC pinnoitetaan usein matalassa lämpötilassa ja myös sovellukset toimivat vakaisissa matalissa lämpötiloissa. DLC:n on havaittu säröytyvän ja delaminoituvan alusmateriaa-

lin rajapinnalta [79]. DLC-pinnoitteen syntyä ensin säröjä jota seuraa pinnoitteen delaminointuminen. Tässä luvussa esitellään timantinkaltaisen hiilen adheesiomekanismit ja adheesioedistäminen bioelektrodisovelluksissa.

3.3.1 Timantinkaltaisen hiilen adheesiomekanismit

Valmistettaessa DLC-ohutkalvoja fysikaalisilla menetelmillä kuten ionisuihkumenetelmillä, sputteroinnalla tai katodisella kaaripurkauksella, pinnoite muodostetaan pommittamalla alusmateriaalia hiili-ionisuihkulla. Hiili-ionit tunkeutuvat yleisiin alusmateriaaleihin kuten metalleihin tai keraameihin enimmillään muutaman nanometrin syvyyteen riippuen pinnoitusenergiasta. Hiili-ionit voivat parhaassa tapauksessakin muodostaa vain vähän kemiallisia sidoksia näiden alusmateriaalin kanssa. Poikkeuksena tästä ovat muutamat materiaalit kuten titaani-implantti materiaalina käytetty seos Ti6Al4V [6]. Käytettäessä adheesiovälikerroksia tilanne muuttuu päinvastaiseksi. Adheesiovälikerrosmateriaalit muodostavat merkittävässä määrin kemiallisia primäärisidoksia hiilen kanssa ja rajapinnasta tulee siten lujempi. Ionipommituksessa hiili-ionien uppoutuessa pintaan muodostuu DLC:lle vaihteleva syvyysprofiili alusmateriaalin suhteen, mikä toimii myös adheesioedistäjänä mekaanisen tartunnan kautta (ks. 3.1.2.). [80]

Diffuusiota ja kemiallisia reaktioita tapahtuu erityisesti käytettäessä välikerrosrakenteita. Nämä kerrokset sekoittuvat ja/tai reagoivat alusmateriaalin kanssa ja muodostavat vahvan liitoksen. Myös pinnoitettavat hiili-ionit sekoittuvat välikerrosmateriaaliin ja yhdessä lujan karbidimuodostuksen kanssa mahdollistavat vahvan liitoksen. Sekoittumista tapahtuu myös karbidia muodostamattomilla aineilla. Vaurio tai särö voi myös tulla välikerrosmateriaaliin ja edetä sitä pitkin, mikäli käytetään kovaa ja haurasta välikerrosmateriaalia kuten piitä [4].

Alusmateriaalin päälle muodostuva DLC-pinnoite on sähköisesti neutraali, joten merkittävää sähköstaattista adheesiota ei esiinny. Lokaaleja varauskeskittymiä sekä sähköisiä kaksoiskerroksia voi pinnoitteen ja alusmateriaalin välille syntyä, mutta niiden osuus kokonaisadheesioon lieene merkityksetön. Asiaa ei ole tutkittu kirjallisuudessa, mutta yleisesti sähköstaattinen adheesio oletetaan merkityksettömäksi silloin, kun voimakkaita kemiallisia sidoksia pääsee syntymään.

3.3.2 Timantinkaltaisen hiilen adheesioedistäminen

DLC-ohutkalvojen adheesioon vaikuttavat useat muuttujat. Usein voidaan tutkia vain muutamien tekijöiden vaikutusta ja yhden parametrin muuttaminen voi aiheuttaa muutoksia toisessa tekijässä. Tässä kappaleessa käsitellään DLC:n adheesioon vaikuttavat tekijät ja yleisimmät menetelmät vaikuttaa niihin.

Sisäiset jännitykset

DLC-kalvojen suuri sisäinen jännitys aiheuttaa yleensä pinnoitteiden irtoamisen lähes kaikilta materiaaleilta, joille sitä on pinnoitettu. Adheesiota on edistetty näytteiden esikäsittelyllä sisäisen jännityksen pienentämiseksi [18,49], pienentämällä puristusjännitystä adheesiovälikerroksilla [4,24,45,46,54,64,66], muuttamalla muodostuvaa DLC:tä pehmeämmäksi valmistusteknisesti [26,81,82], seostamalla siihen epäpuhtauksia puristusjännityksen pienentämiseksi [40,83] tai sovittamalla valmistusprosessia siten, että muodostuvan DLC-pinnoitteen ja alusmateriaalin välillä oleva elastinen epäsovivuus (engl. *elastic mismatch*) on mahdollisimman pieni [54]. Yhteistä siis kaikille menette-

lyille on se, että muodostuvan DLC-ohutkalvon sisäinen jännitys pienenee, mikä johtaa ohutkalvon parempaan suoriutumiseen erityisesti metallisilla alusmateriaaleilla.

Alusmateriaalin pinnan laatu

Alusmateriaalien esikäsittely on ratkaiseva pinnoituksen onnistumiseen. Puhdas ja tasainen pinta edesauttaa adheesiota merkittävästi. Eri alusmateriaaleille on suoritettu erilaisia esikäsittelyitä pintojen puhdistamiseksi. Pinnoilta pyritään poistamaan niille tarttuneet epäpuhtaudet valmistusprosesseista ja säilömisestä erilaisilla liuotinpesuilla. Epätasaisuudet pyritään poistamaan hionnalla. Keraamien ja metallien natiivioksidikerros poistetaan hapoilla ja sputtertoimalla pintaa argonilla. Sputterointiajalla on havaittu olevan vaikutus DLC:n adheesioon. [18,49] Alusmateriaalin kemiallinen ja fysikaalinen luonne lisäksi määrää kuinka syvälle alusmateriaaliin hiili-ionit voivat tunkeutua sekä muodostaako alusmateriaali sidoksia hiilen kanssa. Esimerkiksi titaania tai titaaniseoksia pinnoitettaessa on havaittu, että DLC:n adheesio on heikkoa vaikka hiili muodostaa karbideja titaanin kanssa. Syyksi on esitetty titaanin ennakoitua paksumpaa natiivioksidikerrosta ja pinnan riittämätöntä argon-sputterointia. [18]

Alusmateriaalin pinnan esikäsittelyn typpi-ioneilla ennen pinnoitusta on havaittu parantavat DLC-pinnoitteiden adheesiota metallialusmateriaaleille. Typpi-ionikäsittely saa aikaan metallialusmateriaalin pinnalle metalli-nitridi – ryhmiä. DLC:n pinnoitusprosessissa muodostuu tällaiselle pinnalle metalli-N-C –sidorakenne, mikä edistää DLC:n adheesiota kemiallisten sidosten seurauksena. Ioni-käsittelyiden on kuitenkin havaittu pienentävän DLC-pinnoitteen kovuutta, mikä heikentää pinnoitteiden suoriutumista kulutuksen kestoa vaativissa sovelluksissa. [88]

Seostaminen

DLC:n seostamisessa on käytetty esimerkiksi eri metalleja [5,64,84]. Yleisimmin käytetyt seosaineet ovat boori[22], volframi[40,47,86], typpi[3,88,96], nikkeli[15] titaani[5,53], fosfori, pii[5,85], rikki [5] ja hopea [5]. Seostaminen pienentää merkittävästi DLC-pinnoitteen sisäistä jännitystä, jonka esitetään johtavan pinnoitteen parempaan adheesioon alusmateriaalille [47]. Tarkkaa syytä tälle ei tiedetä. Seostaminen metalleilla on havaittu aiheuttavan vain hieman DLC:n sp^3 -sidososuuden pienenemistä, eli seostamalla saadaan säilytettyä pinnoitteiden timantinkaltaisuus [47,90]. Asiasta on myös erilaisia havaintoja. Seostamisen on esitetty muuttavan sp^3 -sidoksia sp^2 -sidoksiksi huomattavasti enemmän [5]. Seostaminen on erittäin potentiaalinen menetelmä adheesio- edistämiseksi bioelektrodisovelluksissa, koska samalla voidaan muuttaa myös DLC-pinnoitteen johtavuutta halutunlaiseksi.

Lämpökäsittelyt

Pinnoituksen jälkeen voidaan DLC:n rakennetta muuttaa vakuumihehkuttamalla. Vakuumihehkutus muuttaa pinnoitetta ajaen siitä pois mahdollisen vedyn ja muuttaen sp^3 -sidoksia sp^2 -sidoksiksi. Sidosten muuttuminen vähentää DLC-kalvon sisäistä jännitystä ja lisää sen sähkön ja lämmön johtavuutta. [1,5,82] Sisäisen jännityksen laskun oletetaan lisäävän ohutkalvojen adheesiota alusmateriaaliin [82], mutta voi aiheuttaa mekaanisen kuormituksen keston heikkenemistä [54,55,81,91]. Tutkimuksissa, joissa ilmiötä on tutkittu, käytetyt DLC-kalvot ovat olleet kuitenkin vähintään sata nanometriä paksuja, joten tarkkaa tietoa erittäin ohuiden DLC-kalvojen vakuumihehkutuksesta ei ole. Tässä työssä pyritään selvittämään vakuumihehkutuksen vaikutuksia adheesioon erittäin ohuilla DLC-kalvoilla.

Välikerrokset

Parhaat tulokset adheesion kannalta on saavutettu eri välikerrosratkaisuilla. Välikerros tai välikerroksista alin pinnoitetaan alusmateriaalille. Ylimmäksi kerrokseksi pinnoitetaan DLC:tä. Välikerroksia voi olla useampia ja muodostuva pinnoiterakenne voikin koostua sarjasta kerrosrakenteita [50,92,93]. Kirjallisuudessa on käytetty esimerkiksi titaaninitridi-DLC –rakennetta, missä TiN-DLC –kaksoiskerroksia pinnoitettiin 10 päällekkäin [54]. Pinnoitteella on pyritty kasvattamaan pinnoitteen kovuutta ja vauriokestävyyttä sekä parantamaan pinnoitteen adheesiota.

Välikerrosmateriaaleina on käytetty kultaa[1,5], kromia[24,64], hopeaa[24,64], kuparia[48,90], rautaa[1,5], niobiumia[1,5], tinaa[1,5], tantaalia[1,5], titaania[24,36,53,54,64,80,90], nikkeliä[24,64], platinaa[95,96], piitä[4, 45,46, 49, 66,80,94] ja titaaninitridiä[36, 54]. Merkittävimmäksi tekijäksi adheesiota edistettäessä välikerroksilla on kirjallisuudessa esitetty hiilen ja välikerrosaineen sekoittumista ja karbidin muodostumista sekä rajapinnalla tapahtuvaa relaksaatiota [24,28,56,64,80,90,97]. Karbidien sidokset ovat erittäin lujia, josta adheesiovoiman kasvu esitetään seuraavan. Myös välikerroksen paksuudella on havaittu olevan vaikutus adheesiolujuuteen. Välikerroksen paksuuden kasvaessa DLC:n adheesion on havaittu paranevan. [4,49,66] Välikerros ei kuitenkaan saa olla liian paksu bioelektrodisovelluksessa, jotta mittaussignaali siirtyy riittävän nopeasti systeemissä.

Titaanin erittäin hyvä suoriutuminen adheesiokerrosmateriaalina selitetään sen ja hiilen muodostamilla karbideilla $Ti_{1-x}C_x$ [28,56]. Muodostuva karbidirakenne on yleensä muutamia nanometrejä paksu titaanikerroksen ja DLC-kalvon välissä oleva kerros. Titaanivälikerros on myös sähköisesti johtava, mikä on erittäin tärkeää nopeaa signaalin siirtoa vaativissa bioelektrodeissa. Metalliset välikerrokset myös lisäävät DLC-ohutkalvojen sitkeyttä [64], eli ilmiö esiintyy myös titaania käytettäessä. Titaanivälikerroksen rakenteella ja sen pinnoitusparametreilla on myös havaittu olevan suoraan vaikutusta pinnoitteiden kulutuksen kestoon ja adheesiolujuuteen [39]. Titaanin adheesiota lisäävä vaikutus on osoitettu myös biologisissa ympäristöissä [45,46], mikä tukee sen valintaa adheesiovälikerrosmateriaaliksi bioelektrodisovelluksessa. Titaani on biohyteensopivaa ja sitä on helppo pinnoittaa alusmateriaalille samassa valmistusprosessissa kuin DLC:tä, joten se on erittäin hyvä valinta bioelektrodisovellukseen välikerrosmateriaaliksi.

Biologisen ympäristön vaikutus

DLC-ohutkalvoilla on havaittu adheesion heikkenemistä ja pinnoitteiden delaminaatiota biologisissa ympäristöissä [45,46,66,85]. Syyksi esitetään nesteen tunkeutumista DLC-pinnoitteen nanohuokoisuuden takia alusmateriaalin tai adheesiovälikerroksen ja DLC:n rajapintaan, mikä johtaa delaminoitumiseen [45,46]. Tarkkaa reaktiomekanismia ei tunneta, mutta suolojen vaikutusta pidetään merkittävänä delaminoitumista edistävänä tekijänä. Delaminoituminen biologisissa ympäristöissä on mahdollista myös DLC-pinnoitteeseen muodostuvien vaurioiden nesteille avaavan reitin seurauksena (vrt. yllä nanohuokoisuuden vaikutus). Ilmiö on otettava huomioon erityisesti bioelektrodeissa, missä pinnoitteen delaminoituminen johtaa anturin toimimattomuuteen. Elektrodipinnoitteena käytettävän DLC-ohutkalvon tulee täten olla yhtenäinen eikä siinä saa olla huokoisuutta.

3.3.3 Adheesion tutkimusmenetelmät

Adheesion tutkiminen jakautuu kahteen osa-alueeseen: kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen adheesiotutkimukseen. Yleisesti adheesiota testataan kvalitatiivisesti huonompi- parempi tai ei-riittävä/riittävä–asteikoilla. Kvantitatiivisten adheesiomittausten tekeminen ohutkalvoille on erittäin vaikeaa ja tutkimuksissa tyydytään usein laadulliseen analyysiin tai mittaamaan pinnoitteen mekaanisia ominaisuuksia, kuten kovuutta ja kimmoeroa [90,98]. Adheesioanalyysin apuna voidaan käyttää myös uusia matemaattisia menetelmiä. Kutilek et. al. kehittivät sumeaa logiikkaan perustuvan menetelmän bioyhteensopivien nano- ja mikromittaluokan ohutkalvojen käytännön adheesiolujuuden arvioimiseksi [98]. Menetelmä mahdollistaa huomattavan helpon käytännön adheesion analysoinnin, koska sillä pystytään ottamaan kerralla huomioon useita adheesioon vaikuttavia tekijöitä. Menetelmässä annetaan jokaiselle muuttujalle painoarvo kokonaissovelluksen kannalta ja eri muuttujat jaetaan omiin kategorioihinsa. Menetelmä on kuitenkin suuntaa-antava, mutta oletettavasti erittäin hyödyllinen väline tulevaisuudessa bioyhteensopivien pinnoitteiden valmistuksessa. Luonnollisesti menetelmässä käytettävät mallit ja data aiheuttavat myös virheitä tuloksiin.

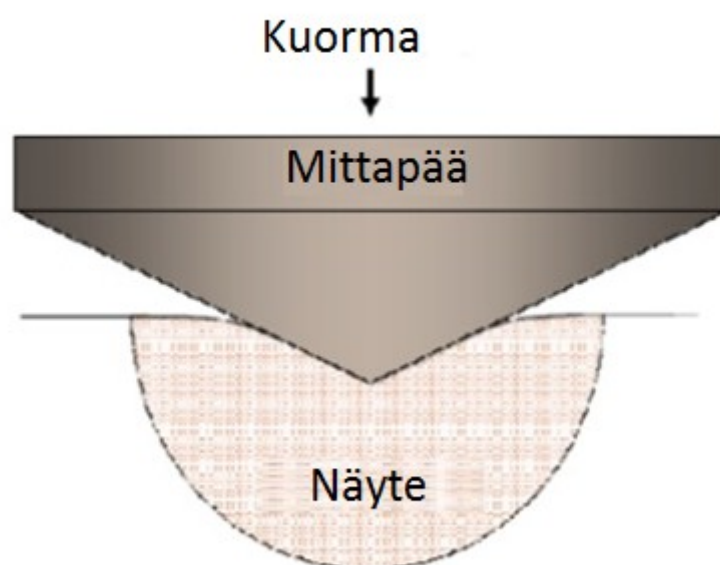
Adheesion laadullisia testejä ovat mm. teippitesti, naarmutus ja erilaiset upotuskastetetit [49,85,94,99]. Määrällisiä testejä ovat mm. mekaaninen vetotesti, nastavetotesti, työntötesti ja kontrolloidut kuorintatestit. Erityisen ohuilla kalvoilla adheesiotestien tekeminen on erittäin vaikeaa, ellei jopa mahdotonta. Muutamien kymmenien nanometri- en paksuisten kalvojen testaaminen huomattavasti suuremmille pinnoitteille suunnitelluille laitteistoille on erittäin haastavaa ja saatava tieto ei välttämättä ole luotettavaa. DLC-pinnoitteita on tutkittu usein mekaanisissa sovelluksissa ja käytetyt pinnoitepak- suudet ovat olleet usein jopa mikrometrejä. Niitä on pystytty testaamaan perinteisin me- kaanisin testein, kuten naarmutuksella ja kitkatestein, joiden perusteella on analysoitu adheesiota [64]. Adheesiolujuudeksi on määritetty näiden testien antamia suuruusarvoja (esim. suurin kuormitusvoima), mutta todellista adheesiolujuutta on vaikea päätellä yk- sinkertaisista testiasetelmista.

DLC:n osalta on huomattu, että esimerkiksi naarmutustestin kriittisen kuorman ja biolo- gisissa sovelluksissa ilmenevän DLC:n adheesion välillä on vain heikko korrelaatio [85]. Tutkimukset ovat mielenkiintoisia myös siksi, että naarmutus on määritelty useissa standardeissa soveltuvaksi biolääketieteellisessä tekniikassa käytettävien ohutkalvojen adheesiotestauksen kvantitatiiviseksi menetelmäksi. Tällaisia standardeja ovat ISO 1071-3, ISO 20502, ISO 1518, ASTM C1624-05, ASTM D7187-05.

Biologisissa sovelluksissa DLC-pintojen adheesiota on tutkittu lähes aina naarmutuksel- la. Pinnoitteet ovat kuitenkin olleet paksuja ja heikko korrelaatio naarmutuksen sekä *in situ* –adheesion välillä tukevat näkemystä olla käyttämättä perinteistä naarmutusta na- nomittaluokan pinnoitteille. Kvantitatiivista adheesiotutkimusta kymmenien nanometri- en paksuisille DLC-ohutkalvoille ei kirjallisuudesta löytynyt. Biolääketieteellisissä so- velluksissa on käytetty erilaisia ympäristötestauksia adheesion määrittämiseksi. Kim. et. al. käyttivät sydänverisuonistentsovelluksissa käytettävän DLC-pinnoitteen adheesion tutkimiseksi syklistä venytysrasitusta ja tutkivat adheesiovälikerroksen vaikutusta pin- noitteen sirpaloitumiseen. Adheesion laadulliseksi arvoksi määritettiin syntyneiden sä- röjen koko. [4] Chandra et. al. ja Ogwa et. al. käyttivät tutkimuksissaan upotustestejä biologiseen sovellukseen suunnitellun DLC-kalvon adheesion tutkimiseksi [45,46,85]. Testeihin oli yhdistetty upotuksen jälkeinen mekaaninen kuormitus. DLC-kalvot olivat suunniteltu biologisiin sovelluksiin, joissa materiaaleihin kohdistuu merkittävää mekaa-

nista rasitusta. Alusmateriaalina näissä tutkimuksissa on yleensä käytetty eri lääketieteellisiä metalleja. [6,18] Bioelektrodeihin ei kohdistu merkittävää mekaanista kuormaa vaan pitkäaikainen biologis-kemiallinen rasitus, joten tässä työssä käytetään pelkkää nesteupotusta adheesion tutkimiseen.

Lupaavaksi menetelmäksi adheesion tutkimisessa on esitetty nanoindentaatio-menetelmää. Menetelmä on mikrokovuusmittausmenetelmä, missä näytettä rasitetaan eri geometrian mittapäillä kasvavalla kuormalla. Kuvassa 11 on esitetty menetelmän periaate. Sillä voidaan myös tehdä ”nanonaarmutusta” eli erittäin ohuiden pinnoitteiden naarmutusta. Sitä käytetään yleisesti pinnoitteiden kovuuden ja kimmokerrointen määrittämiseen. [102] Nanoindentation-menetelmää on käytetty paljon DLC-ohutkalvojen kovuuden ja adheesion mittaamisessa [24,48,57,79,90,100,101].



Kuva 11. Nanoindentaatio-menetelmän periaate pyramidin mallisella mittapäällä. Mittapäitä on useita eri geometrioita. Muokattu lähteestä [110].

Viime aikoina nanoindentaatio-menetelmää on alettu käyttää sovelletusti DLC:n adheesion mittaamiseen. DLC-ohutkalvosta määritetään yleensä kovuus ja kimmokerroin, minkä jälkeen pinnoitetta naarmutetaan kasvavalla kuormalla [48,102]. Kuormasta, millä pinnoite murtuu, päätellään adheesiolujuus tai kuormittavaa voimaa pidetään suoraan adheesiolujuutena. Myös kuormitusjälkien analyysistä on päätelty kvalitatiivisesti DLC-pinnoitteiden adheesiota. [24,57,79] Nanoindentaatio-mittaukset eivät kuitenkaan välttämättä korreloi eri sovelluksissa syntyvien kuormitusten ja niissä havaittavan adheesion kanssa. Murtumiseen testissä vaikuttavat oleellisesti käytetyn mittapään geometria, käytettävä alusmateriaali sekä mittausasetelma, joten adheesiolujuuden määrittäminen kvantitatiivisesti ei vaikuta kovin realistiselta. Tekemällä mittaukset samalta alusmateriaalilta samalla tavalla samalla mittapäällä saadaan kuitenkin pinnoitteiden adheesio määritettyä hyvinkin tarkasti kvalitatiivisesti.

4 Työn tarkoitus

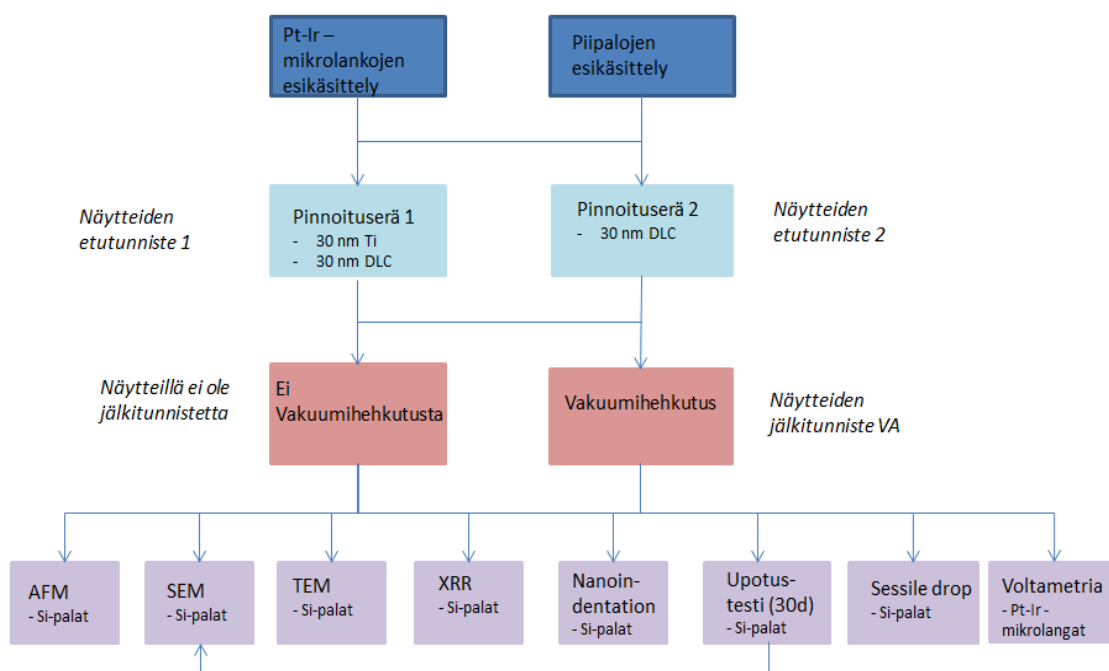
Tämä työ on osa suurempaa hanketta: ”Hiilipohjaisten elektrodien käyttö hermovälittäjäaineiden sähkökemialliseen mittaukseen”, joka on yksi Aalto-yliopiston strategisista avauksista. Työn tarkoitus on tutkia ja edistää timantinkaltaisen hiilen adheesiota bioyhteesopivalle platina-iridium –mikrolangalle. DLC:llä pinnoitettua Pt-Ir –mikrolankaa on tarkoitus käyttää bioelektrodina syklisissä voltammetria-mittauksissa hermovälittäjäaineiden mittaamiseksi. Tässä työssä tutkitaan titaanivälikerroksen ja vakuumihehkutuksen vaikutuksia DLC-ohutkalvon adheesioon. Välikerrosrakenteita itsessään ei ole kirjallisuudessa tutkittu rakenteellisesti kovin tarkasti ja yleisesti käytetyt rakenteet ovat tyypillisesti suuria verrattuna tässä työssä käytettävien pinnoitekerrosten paksuuteen. Tämän työn keskeinen tarkoitus on tutkia ilmeneekö titaanilla adheesiota lisäävä vaikutus pinnoitettaessa erittäin ohuita DLC-kalvoja ja parantaako vakuumihehkutus DLC:llä pinnoitettujen bioelektrodien suoriutumista sähkökemiallisissa mittauksissa. Lisäksi pyritään löytämään DLC:n adheesion ja sen rakenteen välinen yhteys käyttäen useita eri tutkimusmenetelmiä.

5 Tutkimusaineisto ja -menetelmät

Tutkimuksissa käytettiin Valtion Teknillisen Tutkimuslaitoksen (VTT) kaaripurkauslaitteistolla professori Jari Koskisen johdolla valmistettuja timantinkaltaisia hiiliohutkalvoja. Alusmateriaaleina käytettiin platina-iridium (90%10%, puhtaus 99,99%, halkaisija 30µm) –mikrolankaa (Goodfellow), ja piitä, joka saatiin Okmetic Oyj:ltä. Pii oli (100)-tyyppistä, ja se saatiin molemmin puolin kiillotettuina 300 mm kiekkoina. Työssä tutkitaan timantinkaltaisen hiilen adheesion edistämistä molempien alusmateriaalien kanssa.

5.1 Tutkimussuunnitelma

DLC:n adheesion tutkimiseksi pinnoituksia suoritettiin kahdelle eri alusmateriaalille. Näytteet olivat seuraavat: 4 isoa piipalaa ja 2 mikrolankaa kapillaarissa. Näytteiden määrää rajoittivat pinnoituslaitteiston kammion kiinnityspaikat sekä pinnoitusajojen rajoitus kahteen laitteistojen käyttöhenkilökunnan aikataulujen takia. Jokaisesta pinnoituserästä puolet näytteistä vakuumihehkutettiin ja puolet käytettiin siinä tilassa, jossa ne olivat pinnoitusprosessin jälkeen. Näytteitä tutkittiin usein eri menetelmin. Pinnoitus, vakuumihehkutus ja tutkimusmenetelmät on kuvattu tarkemmin seuraavissa kappaleissa. Kuvassa 12 on esitetty työn testausvuo.

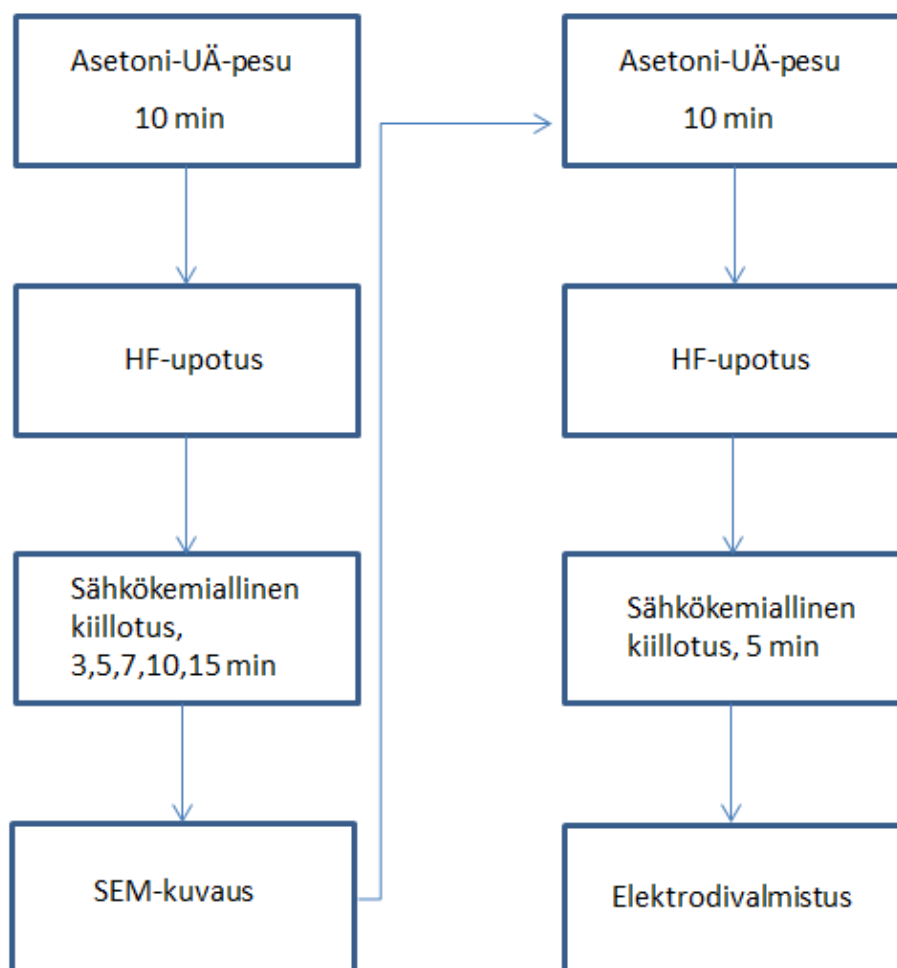


Kuva 12. Tutkimussuunnitelman mukainen testausvuo. Näytteiden rakenteen ja kvalitaatiivisesti mitatun adheesion välille pyrittiin löytämään yhteys käyttämällä useita mittausmenetelmiä.

5.2 Alusmateriaalien tutkiminen ja esikäsittely

Platina-iridium –mikrolankaa tutkittiin ennen pinnoituksia SEM:llä sen pinnanmuotojen kuvaamiseksi. Käytetty laitteisto oli JEOL JSM-6330F kenttäemissio-SEM, johon on asennettu Oxford Instrumentsin INCA x-sight EDS-laitteisto. Kiihdytysjännite oli 15 kV ja työskentelyetäisyys 15 mm. Kuvaus suoritettiin sekundäärielektroni-kuvauksella. Tutkimusten pohjalta mikrolangoille valittiin esikäsittelymenetelmäksi kirjallisuuden perusteella asetoni-ultraäänipesu orgaanisten jäämien poistamiseksi, vetyfluorihappopouotus natiivioksidikerroksen poistamiseksi ja sähkökemiallinen kiillotus pinnan tasaamiseksi [114]. Pt-Ir -mikrolankojen esikäsittelyprotokolla on esitetty kuvassa 13.

Piikiekosta leikattiin timanttikynällä erikokoisia piipaloja, joiden pinta-alat olivat noin 5-15 cm². Piipalat upotettiin ennen pinnoitusta vetyfluorihappoon oksidikerroksen poistamiseksi ja kuivattiin typpikaasulla.



Kuva 13. Näytteenvalmistusvuo.

Asetoni-ultraäänipesu

Platina-iridium –mikrolangasta valmistettiin n. 10 cm pituisia näytteitä. Langat upotettiin asetoniin, jota oli 100 ml dekanterilasissa. Ultraäänipesuri täytettiin myös asetonilla ja näytelankoja sisältänyt dekanterilasi asetettiin asetoniin. Ultraäänipesu kesti 10 minuuttia. Pesun jälkeen näytteiden annettiin kuivua ilmassa.

Vetyfluorihappopotus

Pt-Ir –mikrolankoja kastettiin 40%-vetyfluorihapossa natiivioksidikerroksen poistamiseksi. Happo neutraloitiin upottamalla näytteet ionivaihdettuun veteen ja niiden annettiin kuivua.

Sähkökemiallinen kiillotus

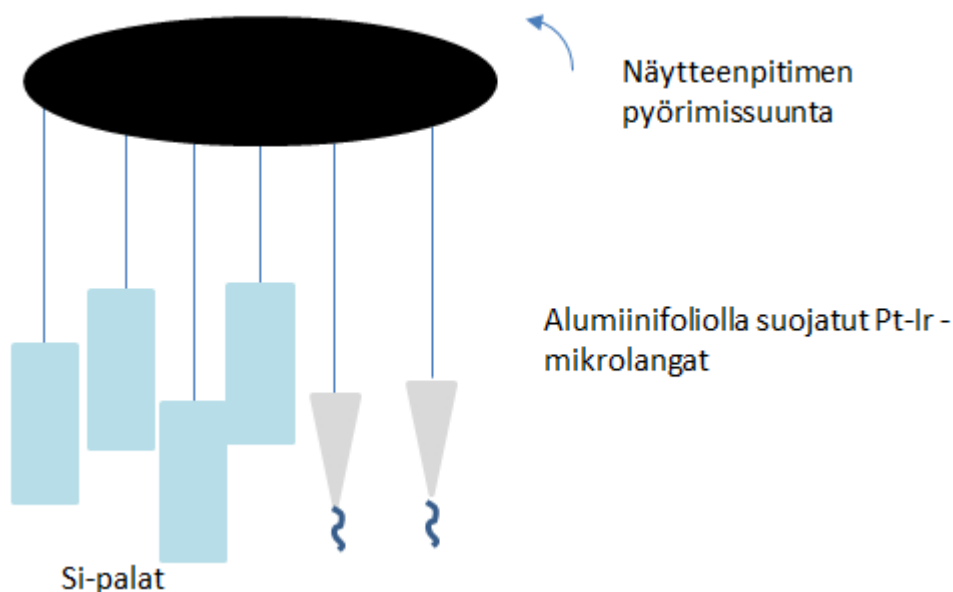
Pt-Ir –mikrolangat kiillotettiin sähkökemiallisesti ruokasuola-suolahappo –liuoksessa. Liuos valmistettiin sekoittamalla 100 ml 38%-suolahappoa 400 ml:n ruokasuolalla ylikyllästettyyn ionivaihdettuun veteen. Liuosta sekoitettiin voimakkaasti 1 h.

Mikrolangat kytkettiin jännitelähteen negatiiviseen napaan. Platinalankaa, mikä oli kierretty käämin muotoon, kytkettiin jännitelähteen positiiviseen napaan ja upotettiin liuokseen. Jännitelähde säädettiin 6 voltin vakiojännitteeseen ja mikrolangat upotettiin liuokseen 3 min, 5 min, 7 min, 10 min ja 15 min ajoiksi. Laitteiston toiminta havainnoitiin kaasun muodostumisena mikrolangan pinnalla. Kiillotuksen jälkeen näytteet pestiin ionivaihdetulla vedellä ja annettiin kuivua ilmassa. Langat analysoitiin SEM-kuvauksella. Langat kiinnitettiin kuparipalalle kaksipuoleisella hiilitarralla. SEM-kuvauksen perusteella valittiin optimaalisin kiillotusaika Pt-Ir -mikrolangoille, joista työstettiin elektrodeja.

Kuivauksen jälkeen langat vedettiin lasikapillaariin siten että n. 2 cm pituinen osa jäi kapillaarin ulkopuolelle. Kapillaariin veto suoritettiin, koska mikrolangoilla suoritettiin pinnoituksen jälkeen sähkökemiallisia mittauksia ja langat täytyy suojata ko. mittauksia varten. Kapillaariin vedossa lankaan kohdistuu useiden satojen asteiden suuruinen lämpö, joka happipitoisessa ympäristössä polttaa hiilen. Jos tämä olisi suoritettu pinnoitetuille langoille, olisi pinnoite palanut pois ja elektrodit olisivat epäonnistuneet. Kapillaari suojattiin alumiinifoliolla pinnoituksen ajaksi.

5.3 Timantinkaltaisen hiiliohutkalvon valmistaminen

Timantinkaltaiset hiiliohutkalvot valmistettiin katodisella kaaripurkauksella, joka on esitelty kappaleessa 2.3.1. Ennen pinnoitusta kaikki näytteet kastettiin vielä 40%-vetyfluorihapossa, neutraloitiin 75% etanolilla ja kuivattiin typpikaasulla. Tämän jälkeen näytteet laitettiin pinnoituskammioon roikkumaan rautalangan ja metallisen nipistimen avulla kuvan 14 mukaisesti. Näytteenpidin pyöri koko pinnoituksen ajan. Näytteiden asettamisen jälkeen kammioon imettiin öljydiffuusiopumpulla tyhjiö ja näytteitä sputteroitettiin argonilla mahdollisten epäpuhtauksien poistamiseksi. Argon-sputterointi suoritettiin kylmäkatodi-ionilähteellä.



Kuva 14. Näytteiden asettelu pinnoituskammiossa. Kuva ei ole piirretty mittasuhteisiin.

Laitteistoa käytettiin ilman energiasuodatusta. Aluksi 2,6 mF:n kondensaattorivarasto varattiin 200 V:n jännitteellä, jonka jälkeen kaari sytytettiin sytytinelektrodeilla. Pinnoitus ajettiin pulssimoodilla, jonka taajuus oli 1 Hz. Suurin virtapulssi oli 3 kA ja pulssin puolileveys oli 150 μ s. Pinnoitusmäärä oli yhdellä pulssilla n. $1,4 \cdot 10^{15}$ ionia/cm². Näytteiden etäisyys katodilta oli keskimäärin 300 mm ja hiili-ionien keskimääräinen energia oli 40-50 eV. Hiilipommitus tuli kuvassa 14 näytteiden takaa katsojan suunnasta.

Titaanivälikerroksen valmistettiin sputteroimalla titaania näytteille. Sputterointi suoritettiin tasavirtametallikaaripurkauslähteellä, jossa on 90 asteen magneettinen suodatin. Titaania sputteroitiin n. 30 s näytteiden pyöriessä kammiossa. Titaanisputterointi tuli kuvassa 14 vasemmalta.

Laitteistolla valmistettiin kahta erilaista pinnoitetta. Näyte-erässä 1 oli molempia alusmateriaaleja, joille pinnoitettiin 30 nm paksuinen titaanivälikerros ja 30 nm DLC:tä. Näyte-erässä 2 oli myös molempia alusmateriaaleja, mutta nyt niiden päälle pinnoitettiin vain 30 nm DLC:tä.

5.4 Näytteiden lämpökäsittely

Pinnoituksen jälkeen molempien näyteryhmien näytteistä puolet lämpökäsiteltiin tyhjiössä (vakuumihehkutus). Vakuumihehkutukseen käytettiin PVD-pinnoituslaitteistoa (engl. *physical vapor deposition*), jossa oli öljyvapaat tyhjiöpumput. Tyhjiö pumpattiin cryo-pumpuilla. Perustyyhjiö laitteistossa oli parempi kuin 10^{-7} Torr. Lämpötila nostettiin huoneenlämmöstä 600 °C:n n. tunnissa ja näytteiden annettiin jäähtyä hitaasti 12h ajan takaisin huoneenlämpöön.

5.5 Näytteiden luokittelu

Näytteet jaettiin näyte-erien ja vakuumihehkutuksen perusteella omiin luokkiinsa ja merkittiin näytetunnisteilla tulosten havainnollistamisen helpottamiseksi. Taulukkoon 3 on merkitty kaikki näytetyypit.

Taulukko 3. Näytteiden luokittelu ja näytetunnisteet.

Alusmateriaali	Ti 30 nm väli-kerros	DLC 30 nm	Vakuumihehkutus	Näytetunniste
Si	x	x	-	1-1
Si	x	x	x	1-1 VA
Si	-	x	-	2-1
Si	-	x	x	2-1 VA
Pt-Ir mikrolanka	x	x	-	Pt-Ir E1-1
Pt-Ir mikrolanka	x	x	x	Pt-Ir E1-1 VA
Pt-Ir mikrolanka	-	x	-	Pt-Ir E2-1
Pt-Ir mikrolanka	-	x	x	Pt-Ir E2-1 VA

5.6 Pinnoitteiden tutkiminen

Suurin osa analyyseistä suoritettiin piipaloille pinnoitetuista DLC-ohutkalvoista, koska Pt-Ir –mikrolangalta ei pystytä käytännöllisesti mittaamaan useilla tässä työssä käytetyistä menetelmistä. Näytteiden kokojen tulisi olla yleensä vähintään $\sim 1\text{cm}^2$ tai enemmän.

Ensimmäiseksi pinnoitteita tutkittiin SEM:llä pinnoitteiden päältä yleiskuvan saamiseksi. SEM:llä kuvattiin myös näytteiden poikkileikkauksia ja upotustestauksessa olleita näytteitä. Pinnalta katsottavat näytteet liimattiin hopealiimalla kuparipalalle ja päälle sputteroitin hiiltä pinnan johtavuuden varmistamiseksi (kuvauksen onnistumiseksi), johtuen siitä, että käytössä oli vain hiilisputteri. Hiilisputterointi aiheuttaa luonnollisesti virhettä tulkintoihin, koska se on samaa materiaalia kuin tutkittavat DLC-pinnoitteet. Poikkileikkausnäytteet valettiin epoksiin, hiottiin pienevällä karheudella 80/160/320/600/1000/1200 ja lopuksi kiillotettiin mekaanisesti Struers RotoPol-22 –laitteistolla, mihin oli kiinnitetty Struers RotoForce-4 automaattinen näytteenpidin ja voimansäätölaitteisto. Näytteiden päälle sputteroitin hiiltä johtavuuden varmistamiseksi.

AFM:llä tutkittiin piipaloille pinnoitettujen DLC-ohutkalvorakenteiden yhtenäisyyttä ja morfologiaa. AFM-mittaus suoritettiin Veeco Instruments:n Dimension 5000 –mittalaitteella ja mittalaitteenkontrolleriyksikkönä oli Nanoscope 5. Näytteille ei suoritettu muita esikäsittelyitä kuin puhallus paineilmalla. AFM-mittaukset suoritettiin kontaktittomassa moodissa kappaleen 2.4.4. mukaisesti. Mittapäänä käytettiin yksikärkistä ulokepalkkia, missä on pyramidin muotoinen pii-kärki, jonka nimellinen pyöristyssäde oli 10 nm. Mittapää oli Micromasch:n NSC 15 ja mittapään jäykkyys 46 N/m. Näytteinä

käytettiin piipaloille pinnoitettuja rakenteita 1-1, 1-1 VA, 2-1 ja 2-1 VA. AFM-mittaukset suoritti Mikko Kanerva Aalto-yliopiston insinööritieteiden korkeakoulusta.

TEM:llä kuvattiin piipaloille pinnoitettujen DLC-ohutkalvorakenteiden poikkileikkauksia. TEM:llä pyrittiin tutkimaan tarkasti kerrosten rakennetta ja mahdollista kerrosten välistä sekoittumista. Mittaus saatiin suoritettua vain näytteiltä 1-1 ja 1-1 VA. Poikkileikkaus-TEM-näytteet valmistettiin perinteisellä menetelmällä: näytteitä hiottiin ja kiillotettiin kunnes näyte oli 10 µm paksu. Kiillotusta seurasi argon-ioni jysintä, joka suoritettiin Gatan PIPS Ion millerillä. Korkearesoluutio-TEM suoritettiin kaksoisaberraatio-korjatulla JEOL 2200FS TEM-mikroskoopilla, joka oli varustettu kenttäemissiolähteellä. Käyttöjännite oli 200 kV. TEM-mikroskooppi oli varustettu EDX-laitteistolla. Digitaaliseen kuvaukseen käytettiin TEM-mikroskooppiin asennettua Gatan 4kx4k UltraScan 4000 CDD-kameraa. Kuvien hallinta ja analysointi suoritettiin Gatan Digitalmicrograph ohjelmistolla. TEM-kuvauksen ja näytteiden valmistamisen suoritti Hua Jiang Aalto-yliopiston nanomikroskopiakeskuksesta.

Piipaloille pinnoitettuja DLC-rakenteita tutkittiin XRR:llä pinnoitteiden paksuuksien ja tiheyksien mittaamiseksi. Mittaukset suoritettiin Philips X'Pert Pro röntgendiffraktometrillä ja simulaatiot suoritettiin Philipsin X'pert Epitaxy-ohjelmalla. Diffraktiometrillä voi siis mitata myös heijastusta. Röntgensäteily synnytetään kuparisella röntgenputkella ja säteilyn aallonpituus oli $\lambda = 1.540560 \text{ \AA}$. Mittauksessa näytteitä valotettiin röntgensäteilyllä ja heijastusta mitattiin kulman funktiona. Erittäin pienillä tulokulmilla pinta heijastaa lähes kaiken säteilyn, mutta kulman kasvaessa röntgensäteiden tunkeutumisvyvyys materiaaliin kasvaa rajusti. Mittausdataan sovitetaan simulaatio-ohjelmalla pinnoitteen eri parametreilla (välikerroksien paksuus, välikerroksen tiheys, pinnoitteen paksuus ja pinnoitteen tiheys) jolloin parhaasta sovituksesta saadaan pinnoitteen parametrit. Näytteinä käytettiin piipaloille pinnoitettuja rakenteita 1-1, 1-1 VA, 2-1 ja 2-1 VA. Tutkimukset suoritti Sakari Sintonen Aalto-yliopiston Sähkötekniikan korkeakoulusta Mikro- ja nanotekniikan laitoksella.

DLC-pinnoitteiden sidosrakennetta tutkittiin Vis-Raman-spektroskopiolla. Laitteistona käytettiin Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800 UV-VIS µ-Raman -laitteistoa, jossa oli käytössä vain näkyvän valon aallonpituuden valolähde. Vis-Raman-spektroskopiolla saadaan epäsuorasti määritettyä DLC-pinnoitteiden sidososuudet. UV:llä saataisiin suoraan sp^3 -sidoksien määrä, mutta valitettavasti laitteistoa ei voitu käyttää UV-moodissa. Mittauksissa käytetty hilavakio oli 1800 1/mm, laserin teho 680 mW, laserin aallonpituus 488 nm ja suodattimena käytettiin OD2:sta. Valotusajat olivat 10-60 sekuntia, joka huomioitiin datan käsittelyssä. Mittausalue oli 1200-2000 1/cm. Näytteinä käytettiin piipaloille pinnoitettuja rakenteita 1-1, 1-1 VA, 2-1 ja 2-1 VA. Tulokset analysoitiin Matlab R2012a -ohjelmistolla. Mittaukset suoritti Pekka Moilanen Oulun yliopiston Mikro- ja nanoteknologian keskuksesta.

Pinnoitteiden pintaenergia määritettiin sessile drop -laitteistolla. Laitteisto oli KSV Instruments CAM 200 ja analyysi-ohjelmisto KSV Contact Angle Measurement system. Mittauksissa käytettiin viittä eri nestettä: ionivaihdettua vettä, etyyliglykolia, glyserolia, formamidia ja diiodimetaania. Taulukossa 4 on esitetty kirjallisuudesta [111] otetut nesteen pintaenergiat. Kaikille näytteille tiputettiin kolme pisaraa jokaista nestettä ja kaikista pisaroista mitattiin kolmesti pisanan molemmat puoleiset kontaktikulmat laitteistoon kuuluvalla ohjelmistolla. Kontaktikulmien keskiarvoja käytettiin nesteen kontaktikulmana laskuissa. Tulokset käsiteltiin ja sovitettiin Microsoft Excel -ohjelmistolla.

Tulosten sovituksista laskettiin Fowkesin yhtälöllä pinnoitteiden pintaenergiat kappaleen 2.4.5 mukaisesti.

Taulukko 4. γ on nesteen kokonaispintaenergia, γ_P on nesteen polaarisuuskomponentti ja γ_D on nesteen dispersiivinen komponentti. [111]

	γ (mJ/m ²)	γ_P (mJ/m ²)	γ_D (mJ/m ²)
Vesi	72,8	51	21,8
Etyyliglykoli	48,8	16	32,8
Glyseroli	63,4	26,4	37
Formamidi	58,2	18,7	39,5
Dijodimetaani	50,8	2,3	48,5

5.7 Adheesion tutkiminen

DLC-pinnoitteiden adheesiota tutkittiin nanoindentaatio-laitteistolla, nesteupotustestillä ja testaamalla DLC-pinnoitettuja Pt-Ir –mikrolankoja syklisellä voltammetriamittauksella. Kaikki testit olivat luonteeltaan kvalitatiivisia, vaikka kirjallisuudessa on esitetty nanoindentaation-menetelmän käyttöä kvantitatiivisessa adheesiolujuuden määrittämisessä.

Nanoindentaatio-mittaukset

Nanoindentaatio-mittaukset suoritettiin kasvavan kuormituksen nanonaarmutuksella näytteiltä 1-1, 1-1 VA, 2-1 ja 2-1 VA. Laitteistona käytettiin Hysitron TI900 TriboIndenteria. Mittauskärki oli Berkovich-mallinen 3 sivuinen pyramidinmuotoinen timanttikärki, jossa oli 142,3 asteen kärkikulma. Mittauskärjen säde oli muutamia mikrometrejä. Mitattavaa pintaa analysoitiin pyyhkäisyanturimikroskoopilla ja kuormittavaa voimaa mitattiin mittauskärjen liikkeen funktiona. Naarmutuksen kokonaispituus oli 6 μm , jonka aikana voima nousi 1,5 μN :sta 1000 μN :iin. Menetelmällä pyrittiin havaitsemaan eroja pinnoitteiden mekaanisten ominaisuuksien ja naarmutuskeston välillä. Mittaukset suoritti Jussi Lyytinen Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulusta.

Nesteupotus

Pinnoitetuista piipaloista leikattiin timanttikynällä 3 kpl/näytetyyppi pinta-alaltaan 1-2 cm^2 kokoisia paloja. Palat upotettiin lähteiden [45,46] mukaisesti ionivaihdettuun veteen (DI-Water), fysiologiseen suolaliuokseen (PBS, NaCl 137 mmol, KCl 2.7 mmol, Na₂HPO₄ • 2 H₂O 10 mmol, KH₂PO₄ 2.0 mmol, pH 7,4) sekä 40% vasikan sikiön seerumia (FBS, Hyclone Fetal Bovine Serum, Research Grade) sisältävään fysiologiseen suolaliuokseen (FBS/PBS). FBS:n koostumus on esitetty liitteessä 1. Näyteastioina käytettiin kertakäyttöisiä soluviljelymaljoja. Näytteet asetettiin kuukaudeksi inkubaattoriin soluviljely-ympäristöön (37 °C, 5% CO₂). Kuukauden jälkeen näytteet SEM-kuvattiin ja niille suoritettiin alkuaineanalyysi EDS:llä. Menetelmällä pyrittiin tutkimaan fysiologisen ympäristön aiheuttamia pinnoitteiden delaminoitumisia sekä tunnistamaan näytteiden pinnalla tapahtuvia muutoksia.

Voltammetria-mittaukset

Kapillaariin vedetyistä mikrolangoista valmistettiin elektrodeja juottamalla kapillaarin avoimeen päähän johdinpätkä, tiivistämällä kapillaari epoksilla ja sulkemalla kapillaarin mikrolangan puoleisen osan suuaukko sekä mikrolangan pää epoksilla.

Mikroelektrodeilla suoritettiin voltammetria-mittauksia 0,15 M rikkihapossa. Mittaukset on esitelty syvällisesti lähteessä [113]. Voltammetriaan käytettiin eDAQ QuatStat 164 potentiostaattia ja signaali mitattiin eDAQ e-Corder -laitteella. Voltammetria-mittauksen tuloksista analysoidaan kuinka laaja vesi-ikkuna pinnoitteella on tai näkykö voltamogrammista alusmateriaalina käytetyn Pt-Ir:n hapettumista/pelkistymistä. Tuloksia verrataan paljaalla platinalla tehtyihin mittauksiin, mistä voidaan päätellä suuntaa antavasti irtoaako pinnoite mittauksissa.

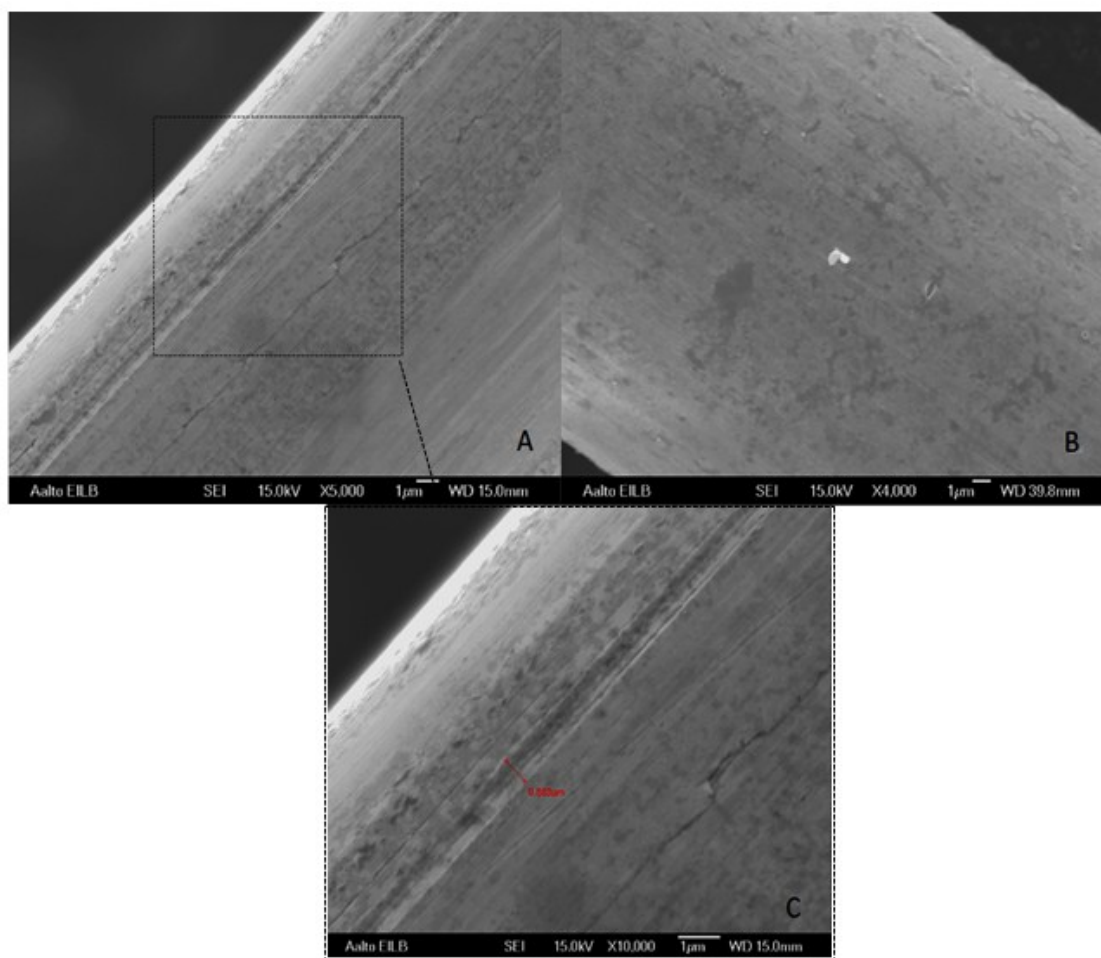
6 Tulokset ja niiden analysointi

Timantinkaltaisen hiilen rakennetta ja adheesiota kahdelle alusmateriaalille tutkittiin eri menetelmin. Esikäsitteilyn, titaanivälikerroksen ja jälkikäsitteilyn vaikutukset timantinkaltaisen hiilen adheesioon pyrittiin määrittämään kvalitatiivisilla mittauksilla. Suurin osa tutkimuksista suoritettiin pii-alusmateriaalilta, mutta tulosten avulla pyritään ymmärtämään Pt-Ir –mikrolangalle pinnoitettujen DLC-ohutkalvojen suoriutumista sähkökemiallisissa mittauksissa.

6.1 Esikäsitteilyn vaikutus alusmateriaaliin

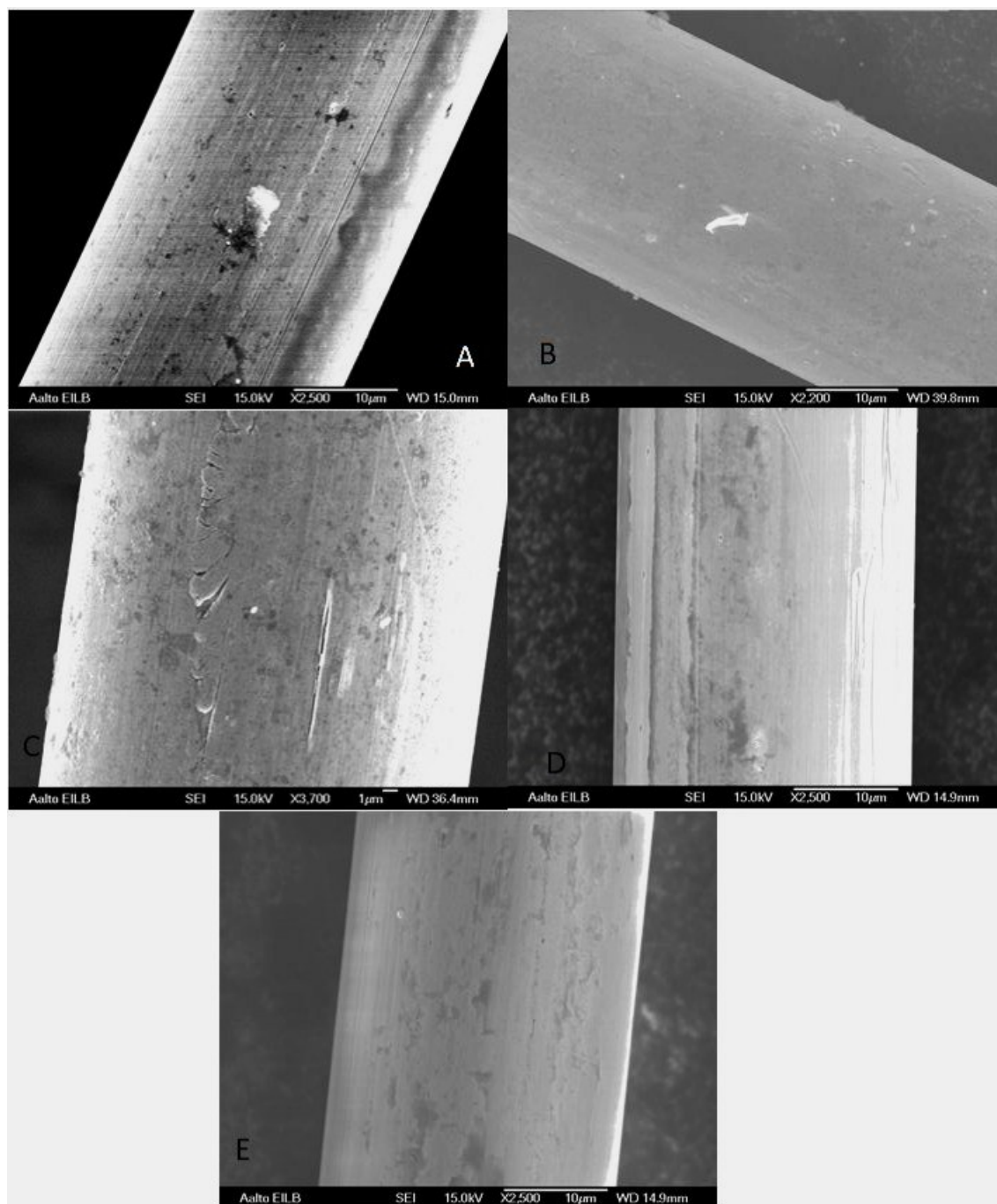
Piipohjaisille näytteille suoritettiin ennen pinnoitusta vain kastaminen vetyfluorihapossa ja kuivaaminen typpikaasulla, joten niitä ei tutkittu ennen pinnoitusta.

Pt-Ir –mikrolangoille tehdyssä SEM-kuvauksessa paljastui niiden likaisuus, epätasaisuus ja pinnalla olevat urat. Epätasaisen pinnan on todettu heikentävän adheesiota. Kuvauksen perusteella päätettiin puhdistaa mikrolangat ja kiillottaa ne sähkökemiallisella etsauksella. Kuvassa 15 on esitetty käsittelemätön ja 5 min esikäsitelty Pt-Ir –mikrolanka sekä suurennos käsittelemättömästä langasta.



Kuva 15. A) Käsittämätön Pt-Ir -mikrolanka B) 5 min sähkökemiallisesti kiillotettu Pt-Ir-mikrolanka C) suurennos A:han katkoviivoin merkityltä alueelta, mihin merkitty uran leveys n. $0,7\mu\text{m}$.

Sähkökemiallisen etsauksen optimaalisen ajan määrittämiseksi Pt-Ir –mikrolankoja kiillotettiin 3 min, 5 min, 7 min, 10 min ja 15 min. SEM-kuvauksen perusteella valittiin optimaalisin kiillotusaika, joka oli 5 min. Kuvassa 16 on esitetty kiillotettujen Pt-Ir-mikrolankojen SEM-kuvat. Kuvasta 16 nähdään, että 3 minuutin kiillotus ei riitä urien poistamiseksi. 7 minuutin ja sitä pidemmät kiillotusajat vaurioittavat mikrolankaa liikaa. 5 minuutin kiillotus ei poista kaikkia uria täydellisesti, mutta sillä saavuttiin paras tulos. Tulosten pohjalta pinnoitukseen menneitä Pt-Ir –mikrolankoja kiillotettiin 5 minuuttia. Langoilla näkyvät roskat ovat jääneet pinnalle SEM-näytteen valmistuksesta, näytteiden käsittelystä tai ne ovat muita jätteitä sähkökemiallisesta etsauksesta. Ne ovat kuitenkin niin pieniä ja niitä on niin vähän, että niiden poistamiseksi oletetaan riittävän pinnoitusta edeltävän argon-sputteroinnin.

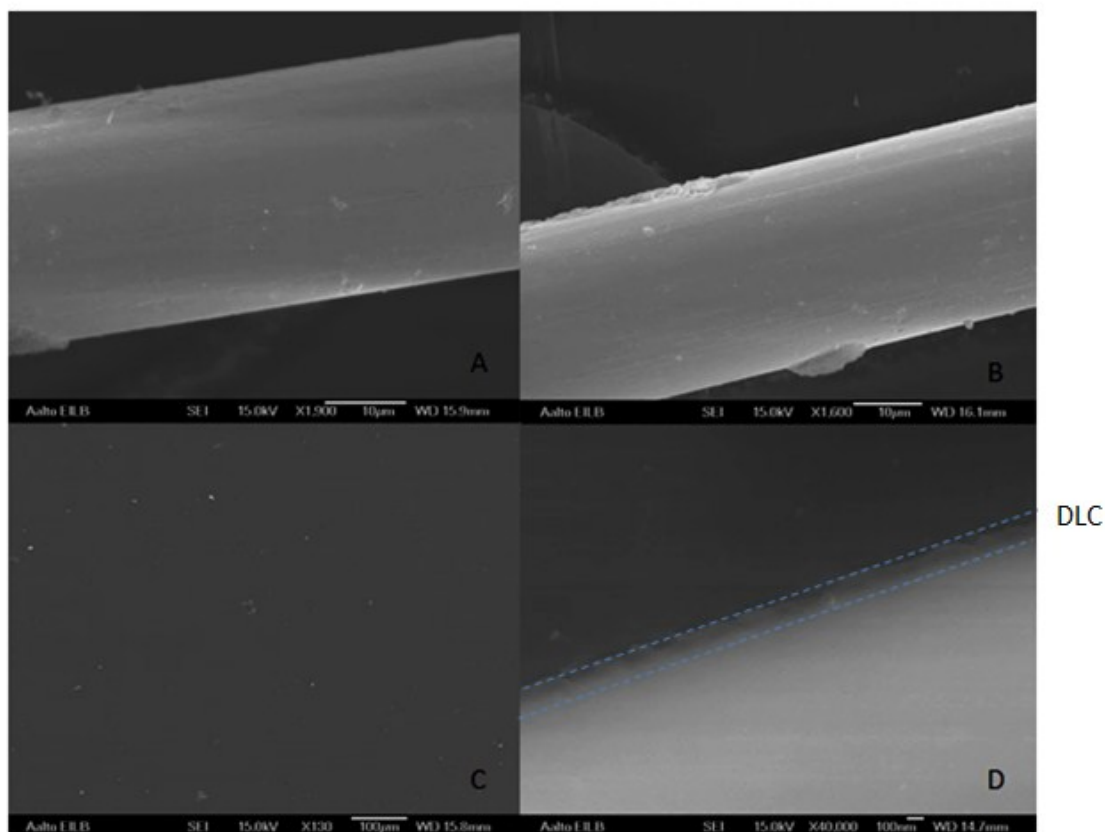


Kuva 16. A) 3 min B) 5 min C) 7 min D) 10 min E) 15 min sähkökemiallisesti etsattuja Pt-Ir –mikrolankoja.

6.2 Timantinkaltaisen hiilen rakenne ja ominaisuudet

SEM-kuvaus

Pinnoitettuja näytteitä tutkittiin pinnoitteen yhtenäisyyden tarkistamiseksi. Kuvassa 17 on esitetty Pt-Ir –mikrolangoille ja piipaloille pinnoitettuja DLC-ohutkalvoja sekä poikkileikkauskuvat DLC:stä piipalalla.

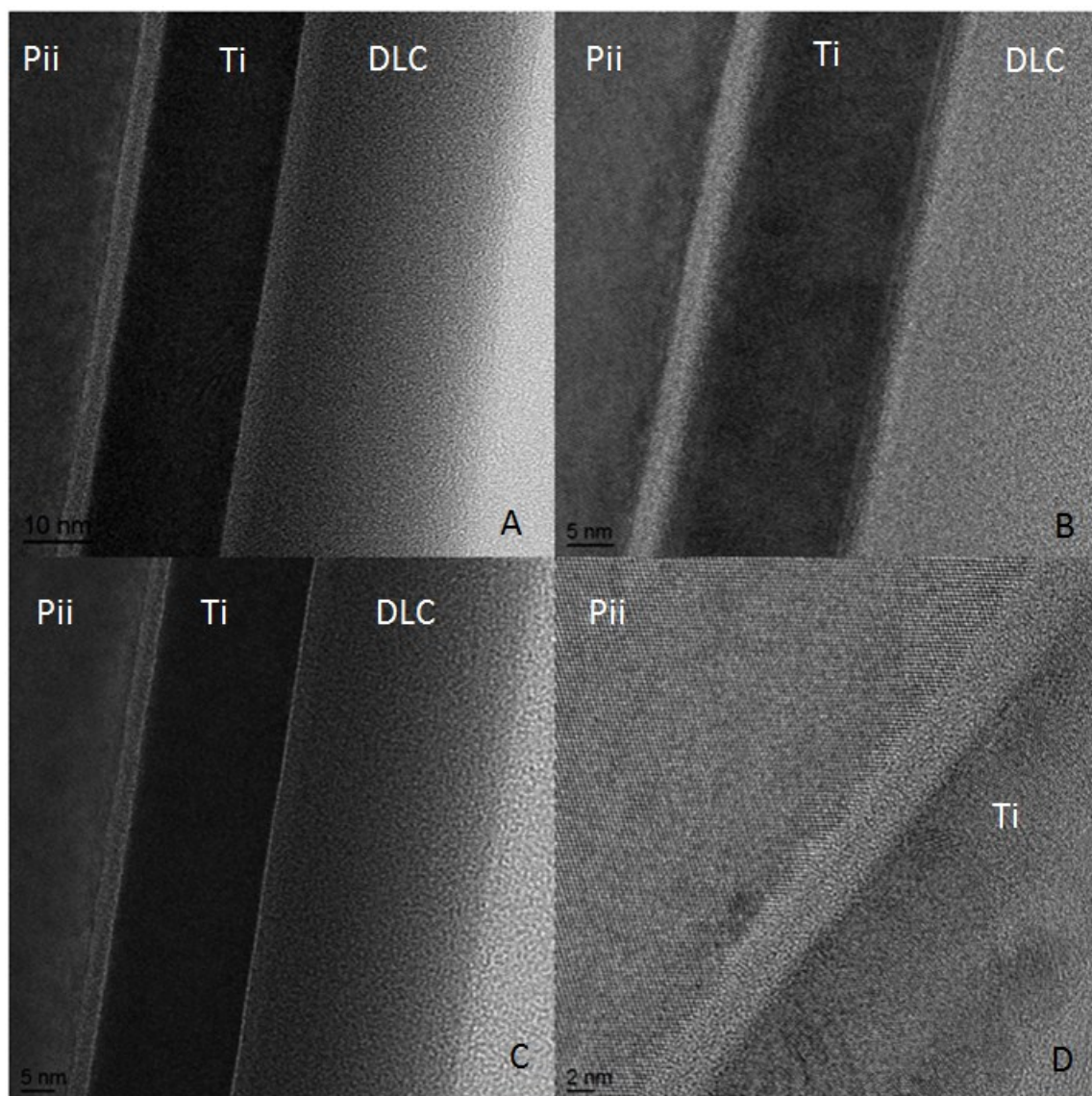


Kuva 17. A) DLC:llä pinnoitettu Pt-Ir –mikrolanka B) DLC:llä pinnoitettu Pt-Ir –mikrolanka C) DLC:llä pinnoitettu piipala D) poikkileikkauskuva piipalalle pinnoitetusta DLC:stä (tumman harmaa alue epoksia, vaalean harmaa alue piitä ja välillä DLC:tä, joka on rajattu sinisillä katkoviivoilla).

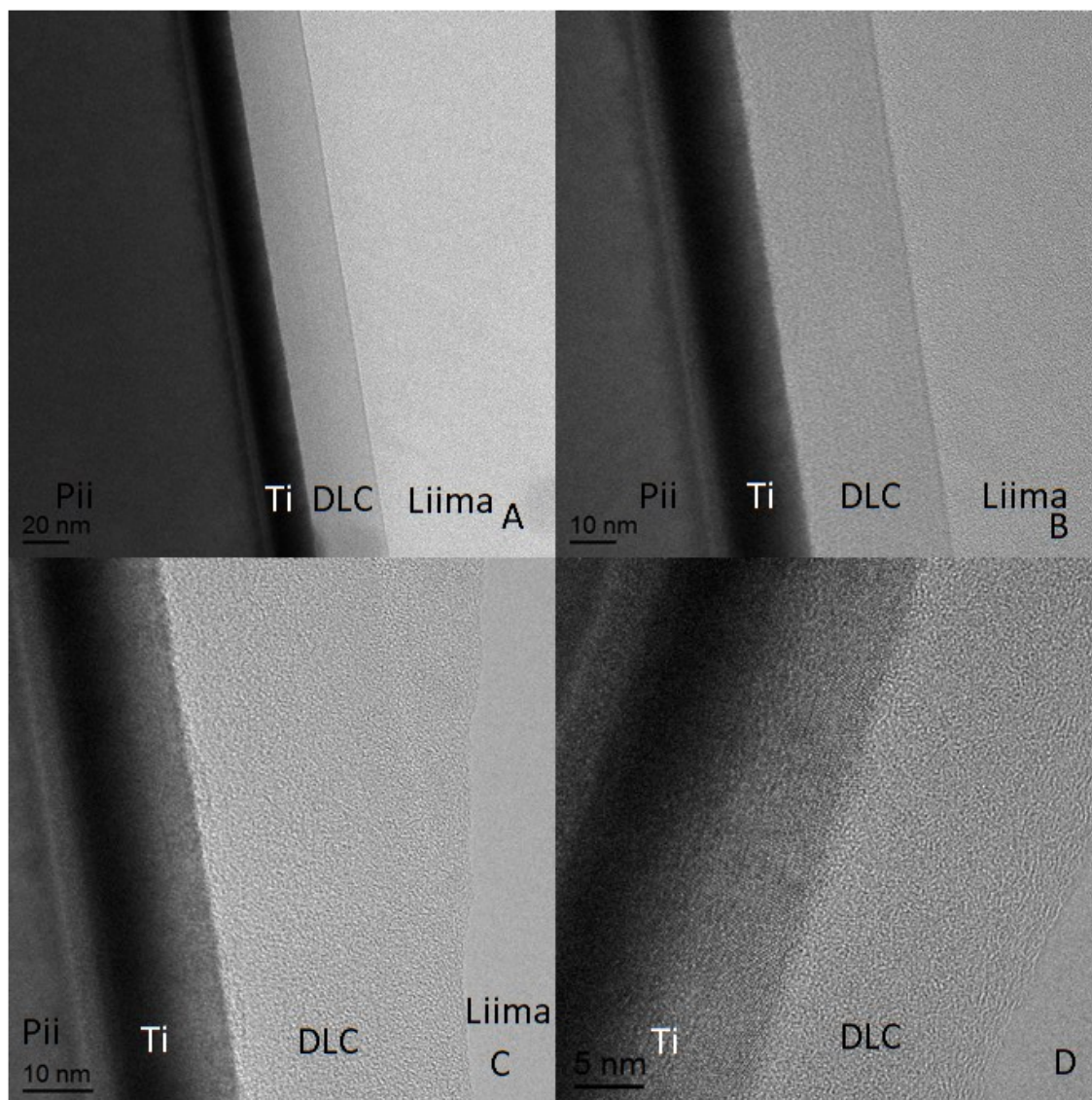
Kuvasta 17 huomataan, että Pt-Ir –mikrolangan päällä on pinnoite, joka on pääosin tasainen, mutta osa alueista on paksumpia ja epätasaisia. Paksut epätasaiset alueet voivat olla myös seurausta SEM-näytteen valmistuksesta. Kuvasta nähdään myös, että piipaloille pinnoitetun DLC:n pinnalla on paljon roskaa, joka on tarttunut pinnoitteeseen pinnoituksen jälkeen. Roskia on vaikea erottaa mahdollisista rei'istä pinnoitteessa. Poikkileikkauskuva on vain suuntaa-antava, koska poikkileikkauksenäytteen valmistaminen vahingoittaa pinnoitetta. Poikkileikkauksesta nähdään kuitenkin suuntaa-antavasti pinnoitteen epätasaisuus. SEM:n tarkkuus ei kuitenkaan riitä pinnoitteen poikkileikkauksen tarkkaan tutkimiseen, joten näytteitä tutkittiin myös TEM:llä.

TEM-kuvaus

TEM-kuvauksella tutkittiin kahden DLC-pinnoiteen poikkileikkausta (Näytteet 1-1 ja 1-1 VA). Tulokset on esitetty kuvissa 18 ja 19.



Kuva 18. A-D Vaaleatausta TEM-kuvia Si-Ti-DLC –rakenteesta (näyte 1-1) kasvavalla suurennoksella. Titaanivälikerroksen paksuus n. 15 nm ja DLC:n paksuus n. 30 nm. DLC on amorfinen. Piin ja titaatin välissä on tuntematon amorfinen kerros (vaalea alue, paksuus n. 4 nm, kuvattu suurimmalla tarkkuudella kuvassa D), jonka oletetaan olevan piidioksidiä. Äärimmäisenä oikealla kuvissa A ja C vaaleana näkyvä alue on näytteen valmistuksessa käytettyä liimaa.



Kuva 19. Vaaleatausta TEM-kuvia näytteestä 1-1 VA. A-D kasvava suurennos Si-Ti-DLC -rakenteesta. Titaanin ja DLC:n välinen rajapinta muuttuu verrattuna kuvaan 18. Myös piin ja titaanin rajapinnalla havaitaan muutoksia verrattuna kuvaan 18.

Termodynaamisesti titaanin ja hiilen voidaan olettaa muodostavan vahvaa titaanikarbidia korkeissa lämpötiloissa. Kuvien 18 ja 19 perusteella kuitenkin nähdään, etteivät titaani ja hiili jäävät omiksi kerroksikseen, vaan rajapinnalla havaitaan sekoittumista erityisesti näytteellä 1-1 VA, joka on vakuumihehkutettu 600°C:ssa. Sekoittumisessa oletettavasti tapahtuu karbidin muodostumista kirjallisuuden perusteella [28,56].

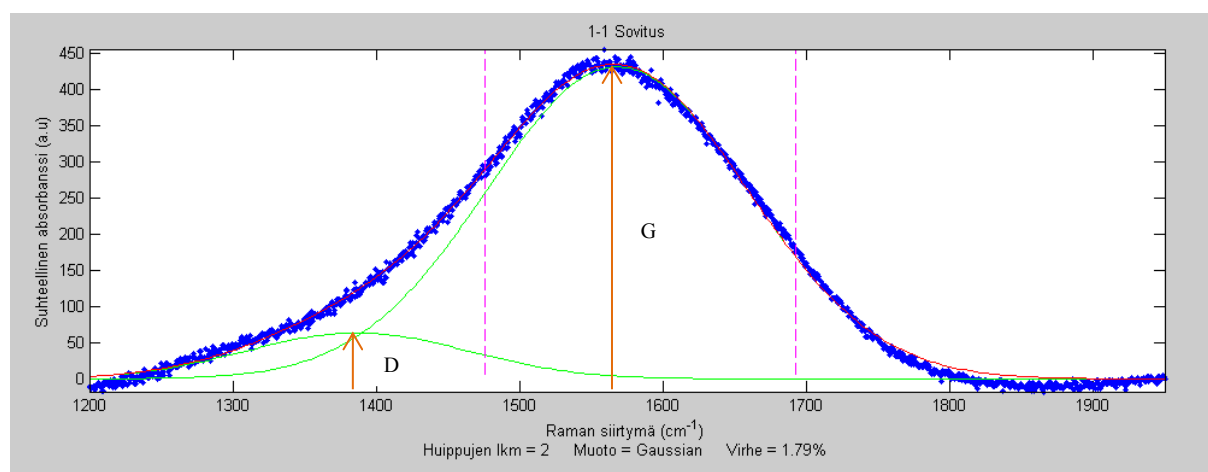
Näytteellä 1-1 kuvassa 18 havaitaan titaanin ja DLC:n välissä muutaman nanometrin paksuinen kevyttä alkuainetta sisältävä kerros, joka oletetaan olevan happea. Hapen oletetaan pääsevän rakenteeseen pinnoituskammioon jääneestä tai sinne pinnoituksen aikana päässeestä hapesta. Kyseistä kerrosta ei enää selvästi havaita vakuumihehkutetulla näytteellä 1-1 VA, mikä viittaa titaanin liuottavan hapen itseensä korotetussa lämpötilassa tapahtuvan hehkutuksessa aikana.

Pinnoitteet eivät ole epätasaisia, kuten SEM-kuvauksessa havaittiin, mikä viittaa poikkeileikkaus SEM-näytteen rikkoutuneen näytteenvalmistuksessa. Näytteellä 1-1 VA näh-

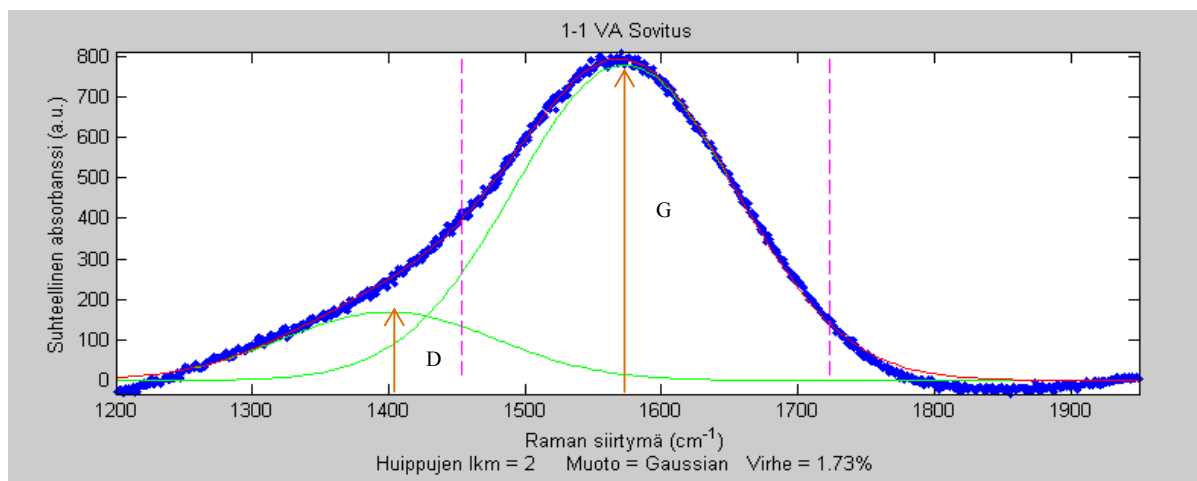
dään rajapinnalla DLC:n ja titaanivälikerroksen vaihtelevaa sekoittumista ja hiilen rakenteessa muutoksia amorfiseen rakenteeseen verrattuna, mikä viittaa sidoksien syntymiseen titaanin kanssa. Kuvan 19 (C) ja (D) –kohdissa näkyy liiman ja DLC:n päällekkäisyyttä näytteen valmistuksesta, eikä DLC-pinnoitteen paksuus vaihtelee. Merkittävä huomio on myös titaanivälikerroksen liian pieni paksuus, joka molemmilla näytteillä on n. 17 nm. Tulosten perusteella pinnoituslaitteisto ei ole toiminut oletetulla tavalla titaania sputteroidessa. DLC-pinnoitteet ovat kuitenkin erittäin tasaisia ja n. 30 nm paksuja, kuten pinnoitusparametrien mukaan voitiin olettaa.

Raman-spektroskopia

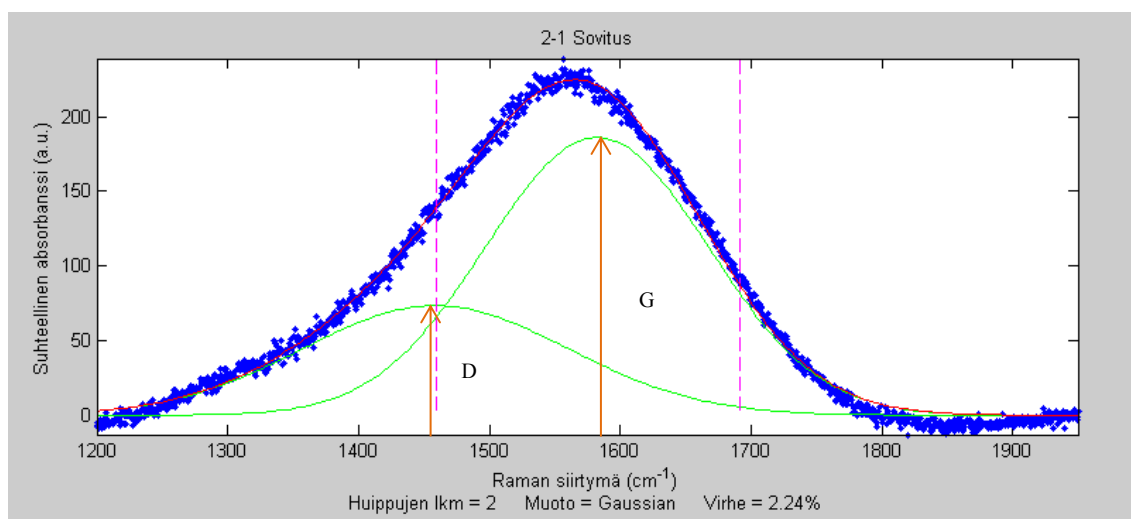
Raman-spektroskopiolla mitattiin piipaloille pinnoitettujen DLC-pinnoitteiden sidosrakennetta. Mittausdata analysoitiin Matlab-ohjelmistolla ja tuloksista piirrettiin kuvaajat, jotka on esitetty kuvissa 20-23. Analysoinnissa käytettiin peakfit-funktiota. Peakfit-funktiolla voidaan sovittaa erimuotoisia huippuja mitattuun dataan. Tässä työssä dataan sovitettiin kaksi Gaussilaista huippua (D- ja G-huiput), koska ne ovat yleisesti käytettyjä sovituksia kirjallisuudessa [2,65]. Funktiolla saadaan suoraan myös sovitettujen huippujen paikat ja korkeudet. Raman-signaali on x-muuttuja on Raman-siirtymä ja y-muuttuja mitattava absorbanssi. Koska mittauksissa valotusaika ja -teho vaihtelivat eri pinnoitteilla, käytetään y-akselina suhteellista absorbanssia. Tällöin sovitettujen huippujen korkeuksien suhteet ovat keskenään vertailukelpoisia. Valotusaika tai -teho eivät vaikuta huippujen horisontaaliseen paikkaan eli Raman-siirtymään.



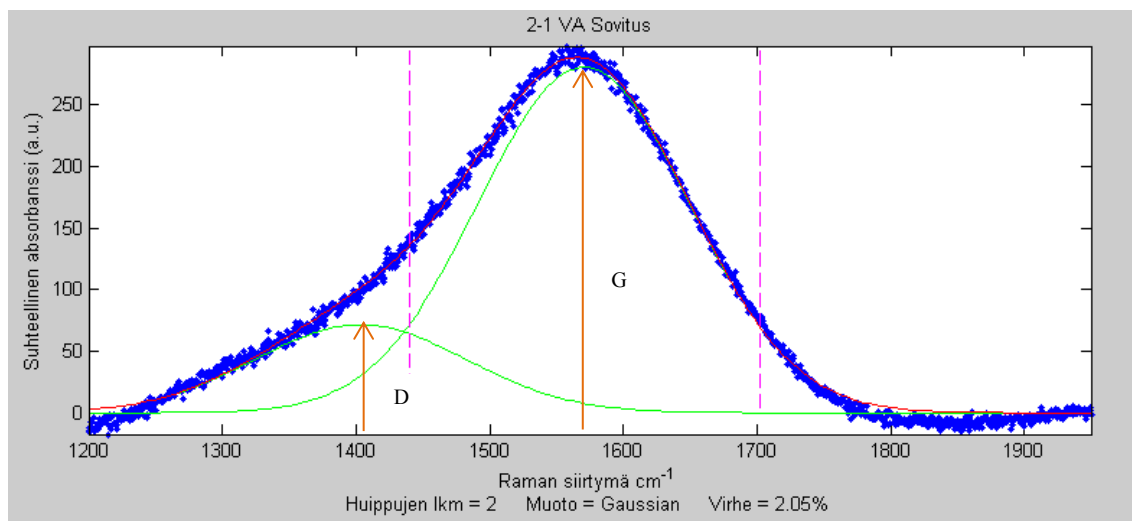
Kuva 20. Raman-mittaussignaali (sininen) ja kahden Gaussilaisen huipun (vihreä) sovitus näytteelle 1-1 sekä sovituksen tarkistus (violetti kaari). G- huippu kohdassa 1568,1 cm⁻¹, suhteellinen absorbanssi 431,39 a.u. ja huipun leveys 213,97 ; D-huippu kohdassa 1386,6 cm⁻¹, suhteellinen absorbanssi 63,732a.u. ja huipun leveys 180,78cm⁻¹. Huiput on merkitty kuvaajaan oransseilla pystynuolilla. Vaalean punaiset katkoviivat eivät esitä mitään muuttujaa, vaan ovat sovitusfunktion apuparametreja mitatun signaalin suurimman arvon etsimiseksi.



Kuva 21. Raman-mittaussignaali (sininen) ja kahden Gaussilaisen huipun (vihreä) sovitust näytteelle 1-1 VA sekä sovituksen tarkistus (violetti kaari). G- huippu kohdassa $1572,8 \text{ cm}^{-1}$, suhteellinen absorbanssi 778,35 a.u. ja huipun leveys 191,4; D-huippu kohdassa $1400,1 \text{ cm}^{-1}$, suhteellinen absorbanssi 168,43 a.u. ja huipun leveys $182,86 \text{ cm}^{-1}$.



Kuva 22. Raman-mittaussignaali (sininen) ja kahden Gaussilaisen huipun (vihreä) sovitust näytteelle 2-1 sekä sovituksen tarkistus (violetti kaari). G- huippu kohdassa $1582,2 \text{ cm}^{-1}$, suhteellinen absorbanssi 186,19 a.u. ja huipun leveys 200,16 ; D-huippu kohdassa $1458,8 \text{ cm}^{-1}$, suhteellinen absorbanssi 73,391 a.u. ja huipun leveys $239,14 \text{ cm}^{-1}$.



Kuva 23. Raman-mittaussignaali (sininen) ja kahden Gaussilaisen huipun (vihreä) sovitus näytteelle 2-1 VA sekä sovituksen tarkistus (violetti kaari). G- huippu kohdassa $1570,4 \text{ cm}^{-1}$, suhteellinen absorbanssi 280,64 a.u. ja huipun leveys 186,17; D-huippu kohdassa $1403,5 \text{ cm}^{-1}$, suhteellinen absorbanssi 71,439 a.u. ja huipun leveys $185,57 \text{ cm}^{-1}$.

Sovitettujen huippujen tiedot on koottu taulukkoon 5. Taulukkoon on laskettu viimeiseen sarakkeeseen myös D- ja G-huippujen suhde.

Taulukko 5. Raman-spektroskopiasta sovittamalla saadut tulokset.

Näyte	G-huippu (cm^{-1})	D-huippu (cm^{-1})	$I_G(\text{a.u.})$	$I_D(\text{a.u.})$	I_D/I_G
1-1	1568,1	1386,6	431,39	63,732	0,147736387
1-1 VA	1572,8	1400,1	778,35	168,43	0,216393653
2-1	1582,2	1458,8	186,19	73,391	0,394172619
2-1 VA	1570,4	1403,5	280,64	71,439	0,25455744

Vis-Raman-spektroskopia ei anna suoraa tietoa pinnoitteen sidosrakenteesta, kuten jo kirjallisuudessa todettiin. Sillä kuitenkin voidaan arvioida karkeasti pinnoitteen sp^3/sp^2 -sidossuhdetta ja saada laadullinen tieto siitä kuin timantinkaltaista mitattava pinnoite on [65]. Mikäli käytettävissä olisi UV-Raman-spektroskopia, saataisiin suora tieto sp^3 -sidosten määrästä.

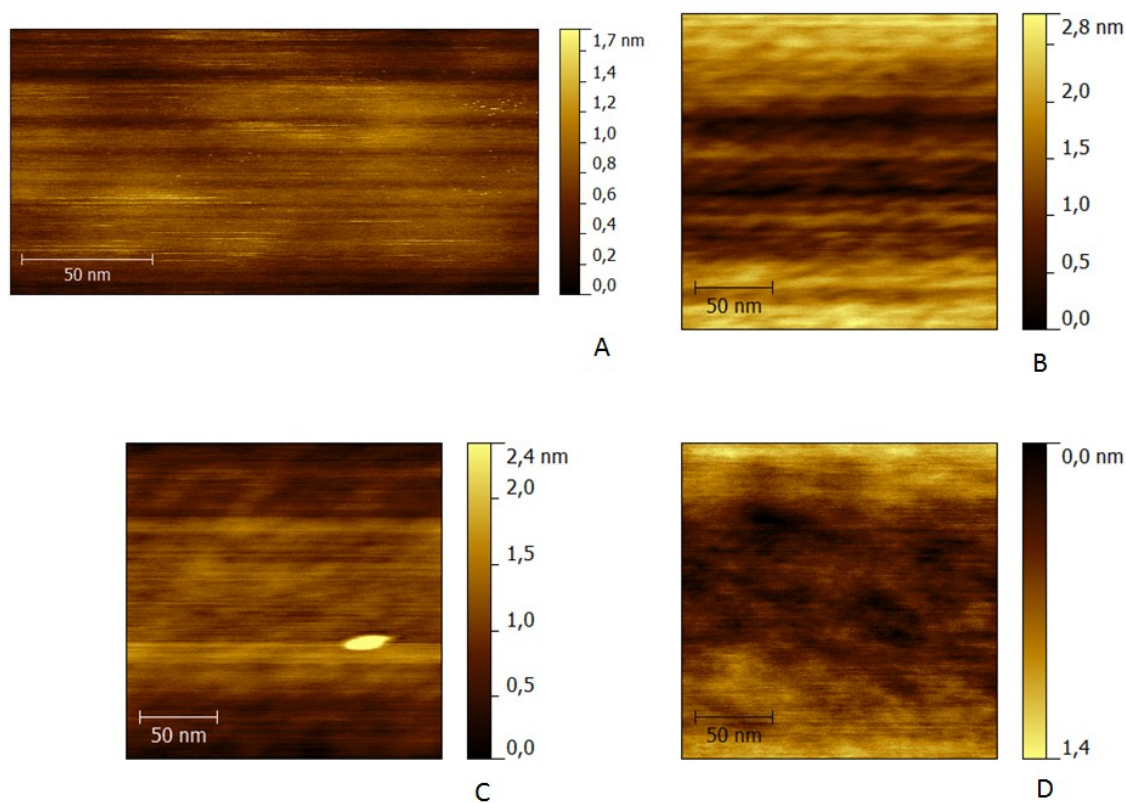
Kirjallisuuden perusteella DLC-pinnoitteet, joiden I_D/I_G -suhde on hyvin pieni ($\sim 0,25$) ja G-huippu on $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$, ovat erittäin timantinkaltaisia ja niillä on korkea sp^3 -sidossuus [65]. Näytteiden I_D/I_G -suhde vaihtelee näytteiden välillä ja näytteen 1-1 on pienin, näytteen 2-1 taas suurin. Vakuumihehkutuksella on näiden tulosten perusteella pieni sp^2 -sidosten lisääntymistä aiheuttava vaikutus, mikä on havaittu myös kirjallisuudessa [92]. G-huippu on kuitenkin kaikilla näytteillä lähellä 1570 cm^{-1} , mitä pidetään merkinä sp^3 -sidossuuden suuresta määrästä ($\sim 85\%$) [65]. D-huippu pysyy myös muilla näytteillä lähellä 1400 cm^{-1} , paitsi näytteellä 2-1 ($1458,8 \text{ cm}^{-1}$). Ero voi johtua sovituksista, koska sekä G-huipun että D-huipun paikat ovat hieman suurempia kuin muilla näytteillä. Kirjallisuudessa ei ole mainittu D-huipun paikan vaihtelulle ja DLC:n rakenteen välille selvää yhteyttä. Tulosten perusteella kaikki analysoidut pinnoitteet ovat erittäin timantinkaltaisia korkealla sp^3 -sidossuudella.

Virhettä näissä Raman-tuloksissa aiheuttaa eri mittausajoilla ja valoteholla suoritettut mittaukset. Tämä pyrittiin huomioimaan sovituksessa laskemalla jokaiselle signaalille sovitus omalla skaalallaan, jonka pitäisi minimoida virhe.

Suuremman virheen aiheuttaa mittausdatalle suoritettava sovitus. Sovituksessa on yleisesti käytetty kahta gaussilaista huippua, mutta myös lorentzialaisia huippuja, sekä yhdistelmiä edellisistä voidaan käyttää, kuten lähteissä [2,106]. Tulokset siis vaihtelevat kirjallisuudessa eivätkä ne välttämättä ole keskenään vertailukelpoisia suoraan vaan tarvitsevat yleensä tuekseen jonkin toisen tutkimusmenetelmän sidosrakenteen varmistamiseksi. Jatkotutkimuksissa pyritäänkin mittaamaan kaikilta pinnoilta Raman-spektroskopia käyttämällä UV-valolähdettä, jolloin saadaan suoraan sp^3 -sidosten osuus määritettyä. Näytteiden timantinkaltaisuus voidaan päätellä myös XRR:llä saatavasta pinnoitteen tiheydestä.

AFM-kuvaus

AFM-kuvauksella tutkittiin DLC-pinnoiteiden morfologiaa. AFM-kuvauksissa pyrittiin havaitsemaan välikerroksen sekä tyhjiöhehkutuksen vaikutukset pinnoitteen karheuteen. Tulokset on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24. A) näyte 1-1 B) näyte 1-1 VA C) näyte 2-1 D) näyte 2-1 VA. Kuvassa C näkyvä selvä kohouma oletetaan pinnalla olevaksi kontaminaatioksi.

AFM-kuvauksessa voitiin määrittää näytteiden karheus myös kvantitatiivisesti. Kvantitatiiviset keskiarvoistetut karheudet R_{RMS} on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Näytteiden karheudet.

Näyte	Karheus R_{RMS} (nm)
1-1	0,53
1-1 VA	2,25
2-1	0,379
2-1 VA	0,73

Pinnoitteet olivat erittäin tasaisia ja samaa suuruusluokkaa kuin kirjallisuudessa [56,57,103]. Kirjallisuudessa on tosin havaittu myös huomattavasti karheampia DLC-pinnoitteita [19,28,40]. Erot voivat johtua käytetyistä valmistusmenetelmistä (muodostuvan DLC:n erilainen sidosrakenne), alusmateriaalivalinnoista tai välikerroksen vaikutuksesta.

Titaanivälikerroksellinen vakuumihehkutettu pinta oli muita karheampi. Lisäksi näytteellä 2-1 havaittiin kontaminaatio pinnalla. Karheuden lisääntymisen vakuumihehkutetun titaanivälikerroksellisen pinnoitteen kohdalla oletetaan johtuvan osittain mittauskohdan valinnasta, mutta osittain karheuden lisääntyminen voi aiheutua vakuumihehkutuksessa tapahtuvista reaktioista titaaniin ja hiilen välillä tai titaaniin ja hapen välillä, hiilen sidosrakenteen muutoksista, molemmista yhdessä tai pinnan muutoksista [28]. Karheus lisääntyy myös titaanivälikerroksettomalla pinnoitteella vakuumihehkutuksessa vaikkakin vähemmän. Syynä kirjallisuudessa karheuden kasvulle on esitetty grafiittisten alueiden kasvaminen pinnoitteessa [28]. TEM-kuvauksen perusteella näytteet 1-1 ja 1-1 VA olivat kuitenkin edelleen amorfisia eikä niissä näkynyt rakeellisia alueita. AFM-kuvauksen suoritetaan aina kuitenkin pieneltä alueelta näytteen pinnalta, mikä antaa tuloksen vain rajatulta alueelta pinnalla. Karheus voi vaihdella mittauspaikan mukaan, joten näytteiden karheus määritettiin myös XRR-mittauksilla, joilla karheus saadaan suuremmalta pinta-alalta. Pinnan muutoksia pyrittiin havaitsemaan sessile drop –mittauksilla.

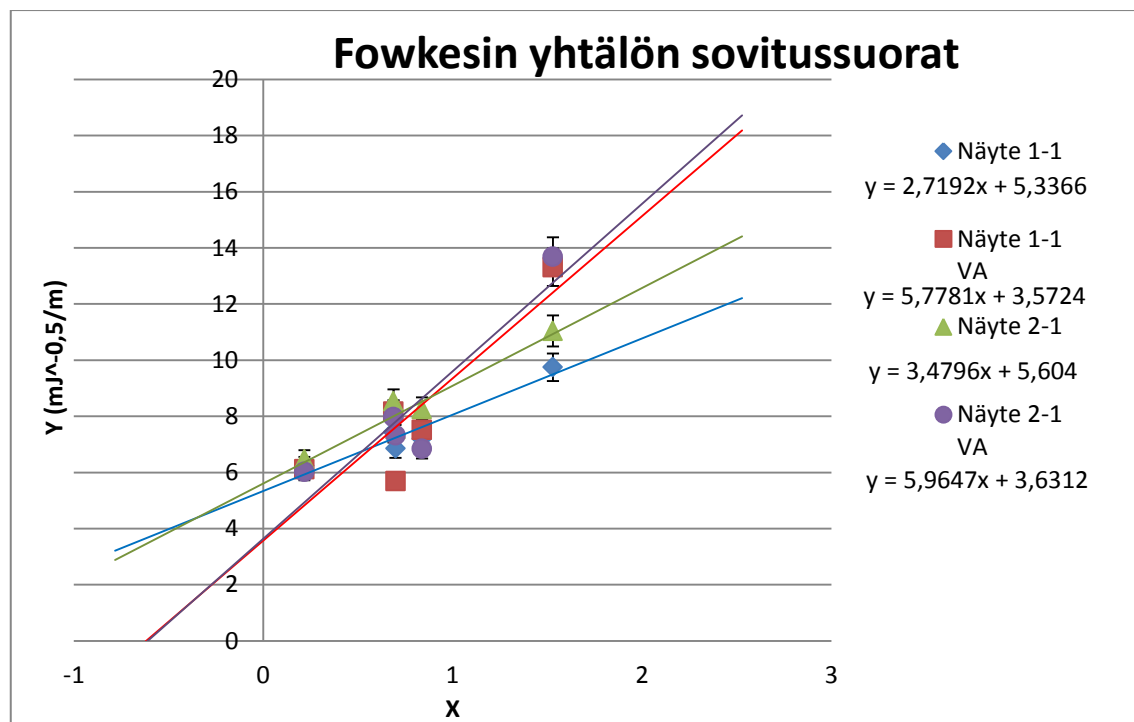
Sessile drop-mittaukset

Mittausnesteiden polaarista ja dispersiivisistä komponenteista laskettiin Fowkesin yhtälön (4) muuttujat, jotka on esitetty taulukossa 7. Taulukossa on myös esitetty lasketut keskiarvot kontaktikulmista eri mittausnesteillä.

Taulukko 7. Fowkesin yhtälöstä lasketut muuttujat ja kontaktikulmamittausten tulokset.

Mittausneste	$\gamma = \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} \text{ (mJ}^{0,5}/\text{m)}$	$\chi = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$	θ 1-1 (°)	θ 1-1 VA (°)	θ 2-1 (°)	θ 2-1 VA (°)
Vesi	15,59	1,53	75,5	44,9	65,4	40,9
Etyyglykoli	8,52	0,70	52,4	70,3	39,7	44,0
Glyseroli	10,42	0,84	67,6	63,7	54,2	71,8
Formamidi	9,26	0,69	52,7	40,3	32,4	43,7
Dijodimetaani	7,29	0,22	44,7	47,3	39,4	49,4

Eri nesteiden parametreista ja keskiarvostetuista kontaktikulmista laskettiin Y- ja X-komponenttiparit kappaleen 2.4.5 mukaisesti, merkittiin pisteet kuvaajaan ja sovitettiin pisteiden mukaan jokaiselle pinnalle Fowkesin yhtälön mukainen sovitus. Sovitukset on esitetty kuvassa 25.

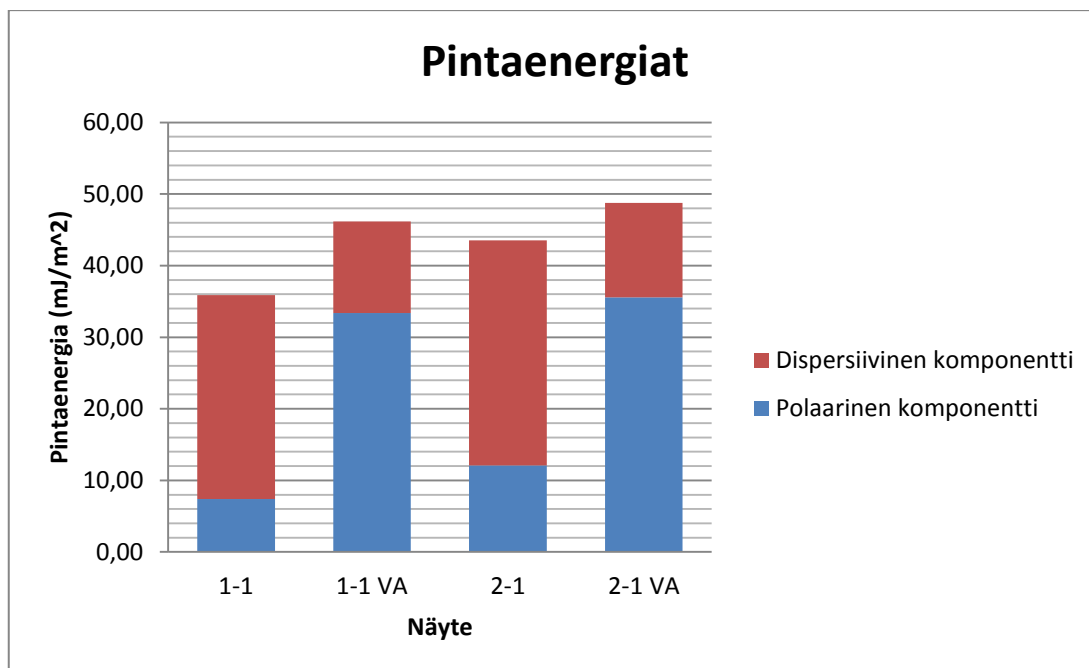


Kuva 25. Kontaktikulmamittauksien perusteella Fowkesin-yhtälöstä lasketut X- ja Y-muuttujat sekä sovitus suorat.

Kuten kappaleessa 2.4.5. todettiin, yhtälön kulmakertoimesta voidaan laskea pinnan polaariset komponentit pinnan energialle ja y-akselin leikkauspisteestä saadaan määritettyä pinnan dispersiivinen komponentti pinnan energialle. Pinnan energia on polaarisen ja dispersiivisen komponentin summa. Tulokset on esitetty taulukossa 8 ja kuvassa 26.

Taulukko 8. Pintaenergia-mittaussuorien parametrit ja Fowkesin yhtälöstä lasketut pintojen vapaaenergioiden polaariset ja dispersiiviset komponentit sekä pintojen vapaaenergiat.

Näyte	Suoran kulmakerto	y-akselin leikkauspiste	$\gamma_P \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma_D \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma \text{ (mJ/m}^2\text{)}$
1-1	2,72	5,34	7,39	28,48	35,87
1-1 VA	5,78	3,57	33,39	12,76	46,15
2-1	3,48	5,60	12,11	31,40	43,51
2-1 VA	5,96	3,63	35,58	13,19	48,76



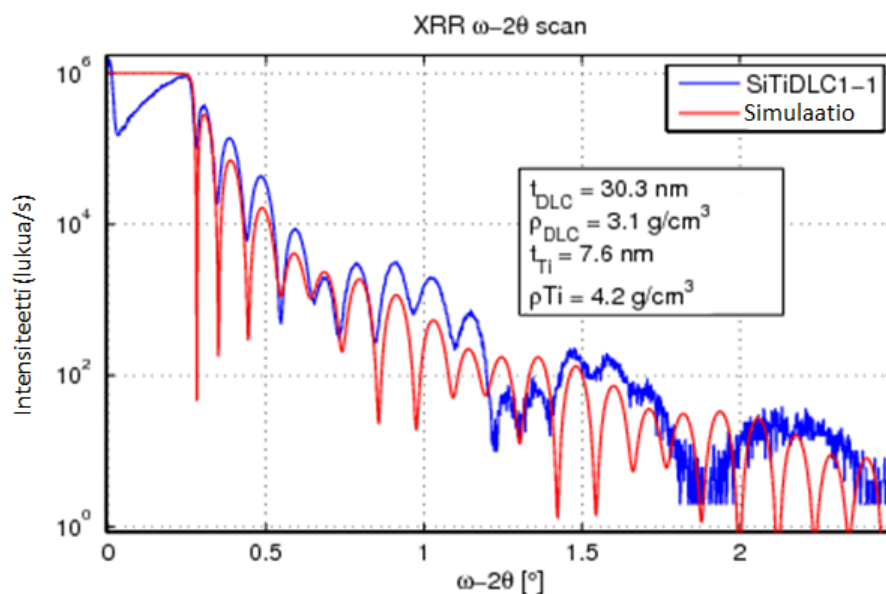
Kuva 26. Näytteiden pintaenergiat polaarisen ja dispersiivisen komponentin summana.

Mitatut pintaenergiat ovat keskimäärin muutaman mJ/m^2 pienemmät kuin kirjallisuudessa esitetyt pintaenergiat vedylliselle amorfiselle hiilelle [25]. Ero johtuu todennäköisesti DLC:n erilaisesta rakenteesta. Pintaenergiatuloksista huomataan, että pintojen polaarinen komponentti kasvaa merkittävästi vakuumihehkutuksessa ja dispersiivinen komponentti pienenee samalla. Tämä on todennäköisesti seurausta happiyhdisteiden ja/tai -ryhmien määrän lisääntymisestä pinnalla. Samansuuntainen pintaenergian muutos hapen vaikutuksesta on havaittu myös kirjallisuudessa [74,104,105]. Pinnan kokonaisenergia kasvaa myös hieman vakuumihehkutuksessa ja pinta muuttuu selkeästi hydrofiilisemmäksi. Tulokset tukevat toisiaan ja vakuumihehkutus muuttaa DLC-pinnoitteilla erityisesti pinnan rakennetta. Myös näytteiden 1-1 ja 2-1 välillä havaitaan ero pinnan energiassa, mikä voi johtua titaanivälikerroksesta, joka liuottaa osan pinnoituskammion jäännöshapesta. Mittausten virhettä pyrittiin minimoimaan käyttämällä viittä eri nestettä normaalin kolmen sijasta.

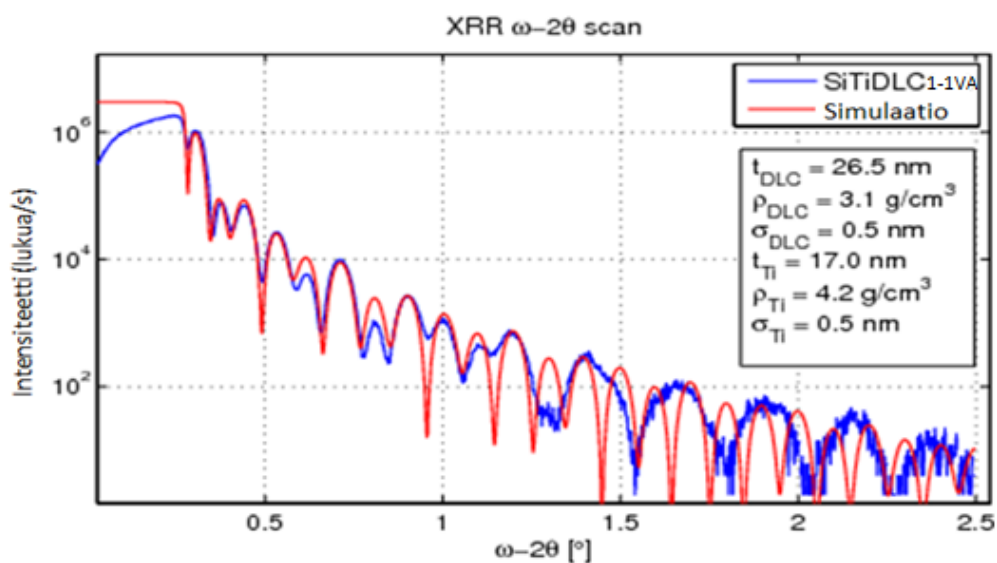
Happiyhdisteiden lisääntyminen pinnalla voi johtaa pinnoitteen mekaanisten ominaisuuksien muutoksiin, joita tutkittiin nanoindentatio-menetelmällä (kappale 6.3).

XRR-spektroskopia

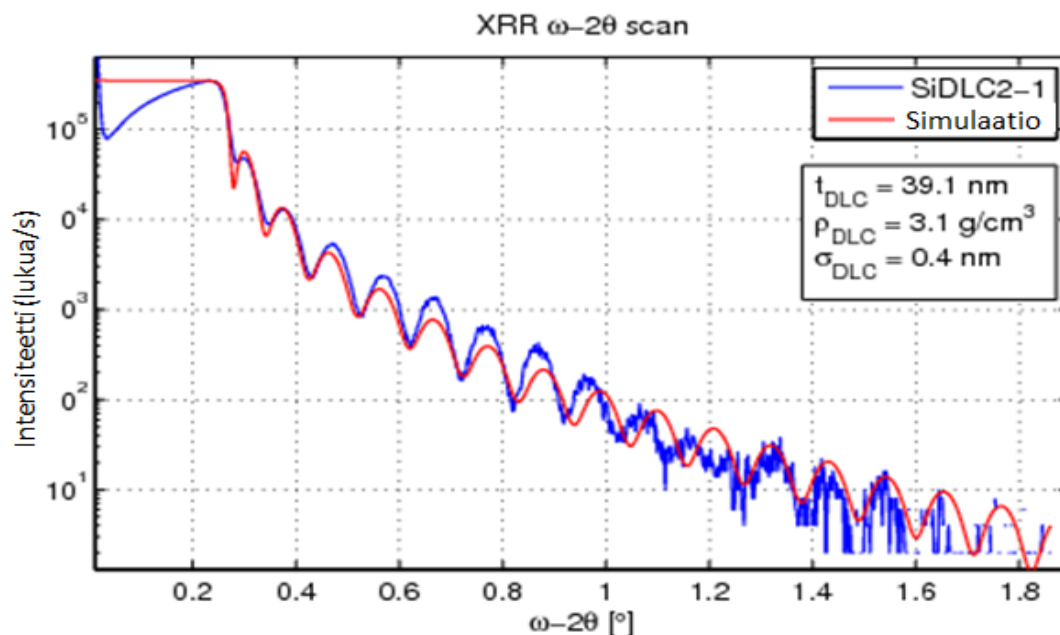
XRR-spektroskopialla määritettiin pinnoitteiden paksuudet, karheudet ja tiheydet. Ku- vissa 27-30 on esitetty mitta- ja sovitussignaalit sekä sovitussignaalin parametrit



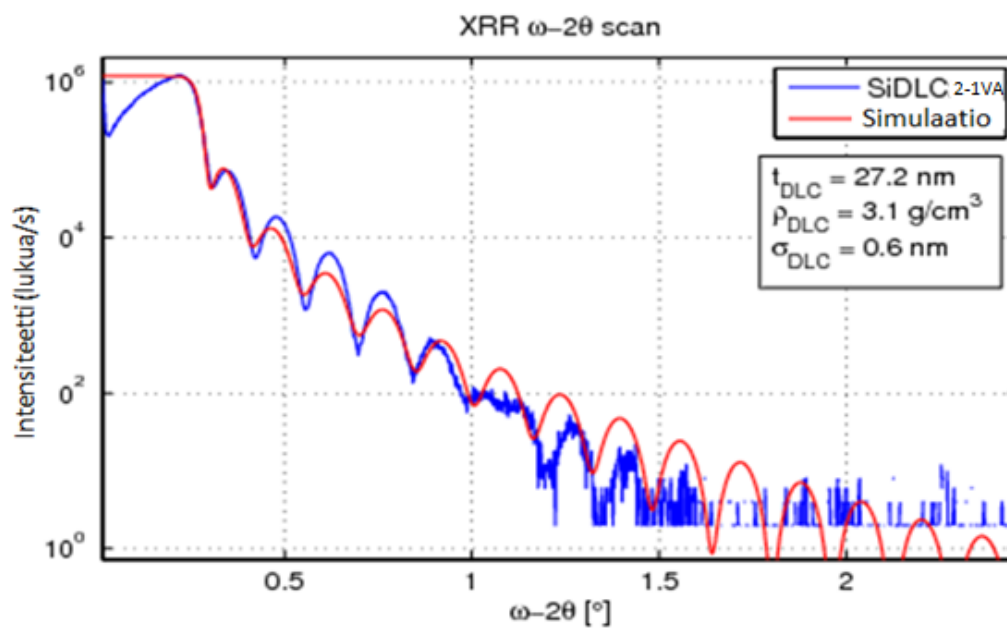
Kuva 27. Näyte 1-1. Sinisellä on merkitty mittaussignaali ja punaisella paras simulaatio- eli sovitussignaali. Laatikoon on merkitty sovituksen parametrit: DLC:n paksuus 30,3 nm, DLC:n tiheys 3,1 g/cm³, titaanivälikerroksen paksuus 7,6 nm ja titaanin tiheys 4,2 g/cm³. Simuloinnissa käytetty karheus 0,3 nm (ei merkitty kuvaan).



Kuva 28. Näyte 1-1 VA. Sinisellä on merkitty mittaussignaali ja punaisella paras simulaatio- eli sovitussignaali. Laatikoon on merkitty sovituksen parametrit: DLC:n paksuus 26,5 nm, DLC:n tiheys 3,1 g/cm³, titaanivälikerroksen paksuus 17,0 nm ja titaanin tiheys 4,2 g/cm³. Lisäparametrit: DLC:n karheus 0,5 nm, Ti-karheus 0,5 nm.



Kuva 29. Näyte 2-1. Sinisellä on merkitty mittaussignaali ja punaisella paras simulaatio- eli sovitussignaali. Laatikoon on merkitty sovituksen parametrit: DLC:n paksuus 26,5 nm, DLC:n tiheys 3,1 g/cm³. Lisäparametri: DLC:n karheus 0,4 nm.



Kuva 30. Näyte 2-1 VA. Sinisellä on merkitty mittaussignaali ja punaisella paras simulaatio- eli sovitussignaali. Laatikoon on merkitty sovituksen parametrit: DLC:n paksuus 27,2 nm, DLC:n tiheys 3,1 g/cm³. Lisäparametri: DLC:n karheus 0,6 nm.

XRR-spektroskopian perusteella havaitaan, että pinnoitteiden paksuudet vaihtelevat samoin kuin titaanivälikerroksen paksuus. Tulokset ovat osittain ristiriidassa TEM-kuvauksen tuloksien kanssa. XRR-mittauksissa pinnoitteen välillä paksuus vaihtelee paikoittain paljon, mitä TEM-kuvauksella ei havaittu näytetyyppien 1-1 ja 1-1 VA välil-

lä. XRR-mittaukset tukevat TEM-kuvauksen havaintoja, ettei titaanivälikerroksen paksuus ollut kummallakaan sitä sisältäneellä näytteellä 30 nm paksuinen, vaan huomattavasti sitä ohuempi. DLC-pinnoitteiden paksuudet vaihtelevat näytteen 1-1 VA 26,5nm:sta näytteen 2-1 39,1 nm:iin XRR-mittauksissa.

Kaikilla pinnoitteilla on suuri tiheys, mikä viittaa niiden timantinkaltaisuuteen ja sp^3 -sidosten suureen määrään. XRR-mittaukset tukevat näin Raman-spektroskopiolla saatuja tuloksia pinnoitteiden timantinkaltaisuudesta.

Titaanivälikerroksen paksuus on suurempi näytteellä 1-1 VA kuin näytteellä 1-1. Tällä voi olla vaikutusta näytteen 1-1 VA suurempaan karheuteen, joka havaittiin AFM-mittauksissa. XRR:llä mitatut karheudet vastaavat AFM-mittausten tuloksia paitsi näytteellä 1-1 VA. Ero johtuu oletettavasti karheuden pienimmästä merkityksestä XRR:n sovitussignaaliin tai AFM:n mittauskohdan paikallisesta suuremmasta karheudesta.

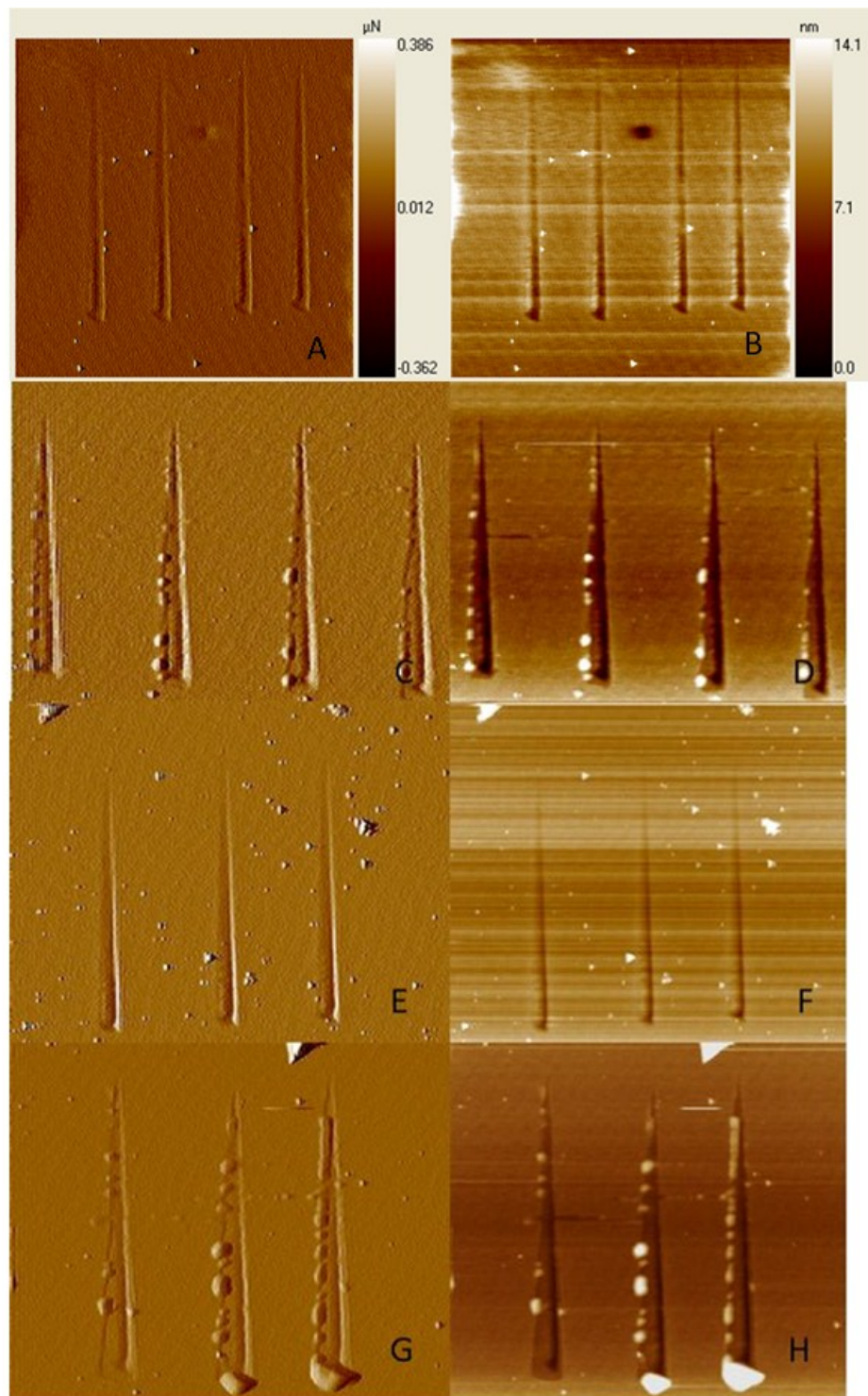
XRR-tulokset saadaan kuitenkin vain sovittamalla eli tulokset perustuvat analysoijan parhaaksi katsomiin sovitusparametriarvoihin. Tämä aiheuttaa luonnollisesti vaihtelua tuloksissa, joka todennäköisesti selittää erot TEM-kuvauksen ja XRR-mittausten välillä. Tulokset kuitenkin ovat samansuuntaisia kuin muilla menetelmillä saadut tulokset, joten sovituksessa ei ole tapahtunut suurta virhettä. Tulokset tukevat näkemystä XRR:n nopeasta ja riittävän luotettavasta analyysistä DLC-pinnoitteilta.

6.3 Adheesiotestit

Koska käytettävissä ei ollut kvantitatiivisia testejä, testattiin titaanivälikerroksen vaikutusta adheesiolujuuteen kvalitatiivisesti nanoindentaatio-menetelmällä, nesteupotustestillä ja suoriutumisella voltammetria-mittauksista.

Nanoindentaatio-menetelmä

Nanoindentaatio-menetelmällä mitattiin pinnoitteiden mekaanisen kuormituksen kestoa. Tulokset on esitetty kuvassa 31.



Kuva 31. Kuva A) näytteen 1-1 pystysuuntaisen voiman muutoskuvaaja nanoindentaatio-tutkimuksesta, B) AFM-kuva nanoindentaatiolla testatusta näytteestä 1-1 C) ja D) vastaavat kuvat näytteelle 1-1 VA, E) ja F) vastaavat kuvat näytteelle 2-1, G) ja H) vastaavat kuvat näytteelle 2-1- VA.

Nanoindentaatio-mittausten tuloksista nähdään, että näytteet 1-1 ja 2-1 kestävät hyvin kasvavaa kuormitusta, mutta vakuumihehkutetut näytteet 1-1 VA ja 2-1 VA säröytyvät ja pinnoitteet rikkoutuvat testissä. Tulokset olivat samansuuntaisia kuin kirjallisuudessa, missä vakuumihehkutuksen on havaittu heikentävän pinnoitteen mekaanisen kuormituk-

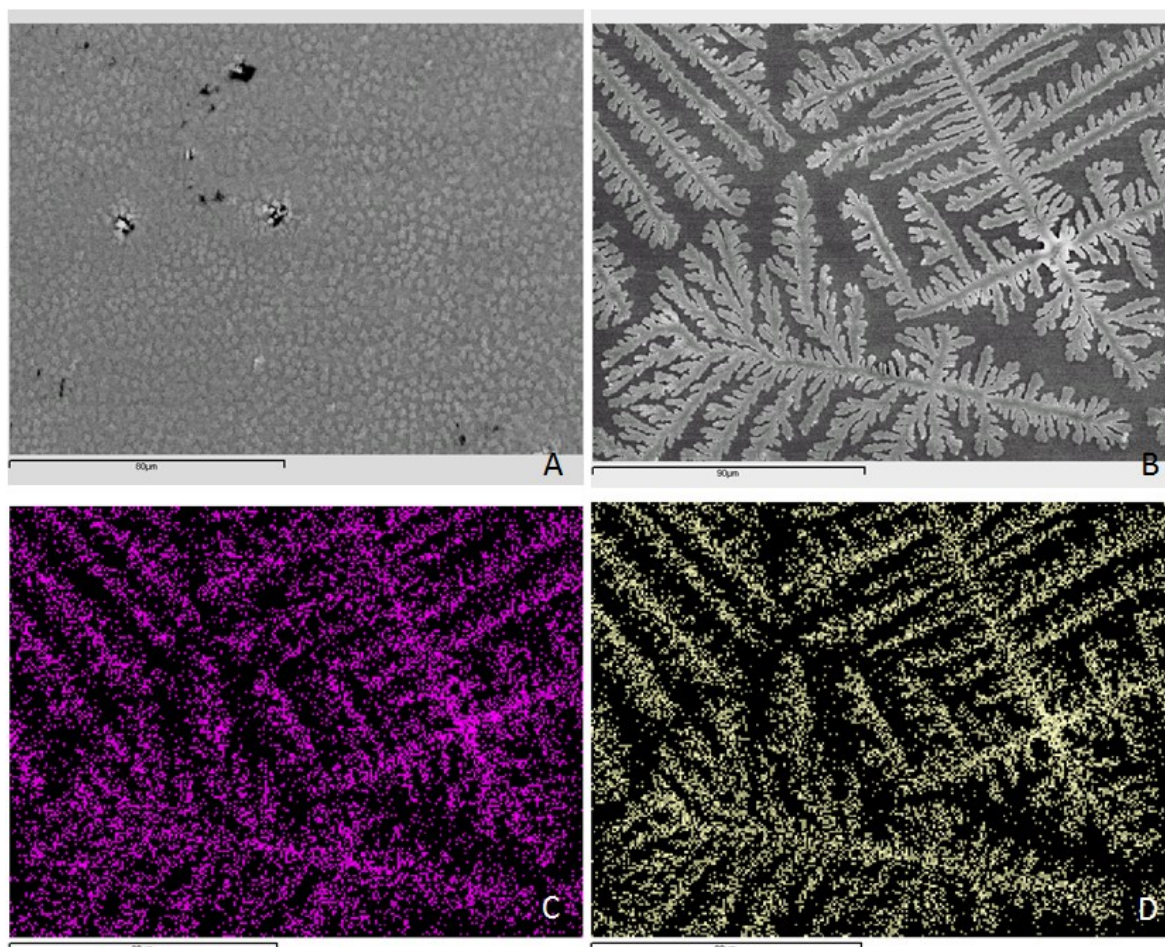
sen kestoa [91,92,107,108]. Titaanivälikerroksella ei ole suoraan vaikutusta adheesion edistymiseen, koska välikerroksellinen ja välikerrokseton näyte suoriutuvat yhtä hyvin testistä. Ero kirjallisuuteen [56,80], jossa on havaittu titaanivälikerroksen parantavan DLC:n kuormituksen kestoa nanoindentatio-mittauksissa, oletettavasti selittyy kuormitusvoiman erolla.

Pintaenergiamittauksissa havaittiin muutos pinnoitteissa, joiden perusteella näytteiden pinta muuttuu hydrofiilisemmäksi. Yhdistämällä tulokset nanoindentatio-mittauksiin, pinnan polaarisuuden kasvulla näyttää olevan merkittävä vaikutus pinnan mekaanisen kuormituksen keston. Hapettunut pinta ei luultavasti kestä yhtä paljon kuormitusta kuin vähähappinen pinta, ja täten vaurioituu helpommin. Tällöin mahdollisesti pinnassa syntyvä särö aiheuttaa säröjen kasvun pinnoitteessa ja pinnoitteen delaminoitumisen, eli DLC-pinnoitteen adheesio heikkenee. Tuloksista ei pysty analysoimaan mistä kohdasta rakennetta pinnoite pettää, joten ei tiedetä tarkkaan irtoaako pinnoite välikerroksettomilla näytteillä kokonaan vai osittain alusmateriaalilta. Myöskään sitä, irtoaako DLC-pinnoite titaanivälikerroksen ja DLC:n vai titaanivälikerroksen ja alusmateriaalin rajapinnalta, ei voi tulosten perusteella päätellä. Jatkotutkimuksissa tulee suorittaa tarkempi vaurioanalyysi esim. käyttämällä SEM:iä nanoindentatio-menetelmällä testatuille näytteille.

Nesteupotus

Nesteupotuksella pyrittiin havaitsemaan pinnoitteiden delaminoitumista fysiologisessa ympäristössä. SEM-kuvauksen tuloksia on esitetty kuvassa 32. Vesiupotuksella ei havaittu mitään vaikutusta pinnoitteisiin eli niissä ei havaittu säröjä tai delaminoitumista. PBS ja FBS/PBS -upotuksilla näytteiden pintaan kiteytyi paljon eri suoloja PBS:stä. Suolat olivat pääasiassa ruokasuolaa, mikä on luonnollista, koska PBS:n suoloista suuri osa on ruokasuolaa. Myös kaliumia ja fosforia havaittiin tasaisesti pinnoitteilla eli myös muut PBS:n suolat kiteytyvät pinnalle, mutta vähemmän kuin ruokasuola. Suolat voivat vaikuttaa merkittävästi elektrodien suoriutumiseen sähkökemiallisissa mittauksissa. Niillä voi olla myös merkittävä vaikutus adheesion heikkenemiseen [45,46,85], mutta tarkkaa mekanismia tälle ei kuitenkaan tunneta.

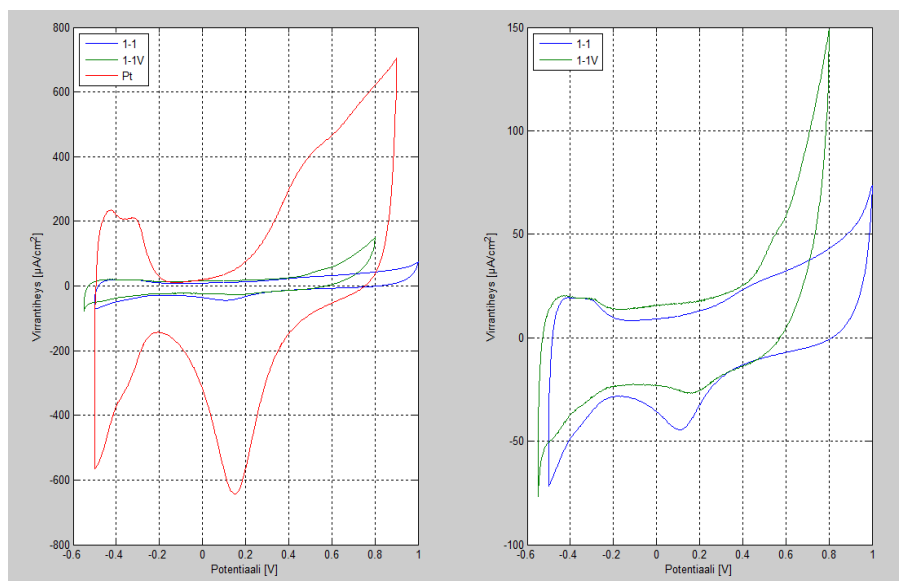
Pinnoitteiden ei havaittu säröytyvän tai delaminoituvan näissäkään upotuksissa eli tulosten perusteella pelkkä nesteupotus ei riitä irrottamaan DLC-pinnoitteita piiltä ilman välikerrosta tai titaanivälikerroksen kanssa. Tulokset eivät suoraan ole ristiriidassa kirjallisuuden kanssa, missä on havaittu adheesion heikkenemistä fysiologisissa nesteupotuksissa [45,46,85]. Kirjallisuudessa pinnoitteita on tutkittu nesteupotuksen ja mekaanisen kuormituksen jälkeen, joten tulokset eivät ole suoraan vertailukelpoisia. Jatkotutkimuksissa kannattaa tutkia suolojen reaktioita DLC-ohutkalvojen, alusmateriaalien sekä välikerrosten kanssa. Bioelektrodisovelluksissa DLC-ohutkalvoon ei kohdistu merkittäviä mekaanisia kuormia, joten tutkimus kannattaa kohdistaa fysiologisen ympäristön korroosiokuormitukseen ja tutkia pinnoitteiden delaminoitumista esim. impedanssispektroskopiolla.



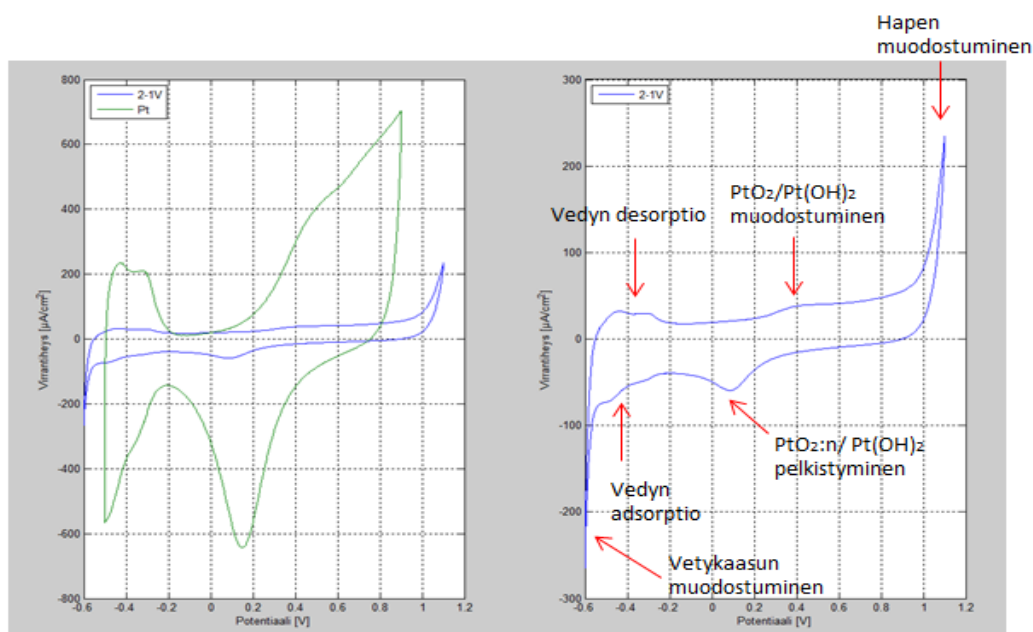
Kuva 32. A) Näyte 1-1, joka upotettiin PBS:sään. Näytteen pinnalle kiteytynyttä suolaa, joka tunnistettiin ruokasuolaksi alkuaineanalyysillä. B) Näyte 2-1 VA, joka upotettiin FBS/PBS –liuokseen. Näytteen pinnalla kiteytynyttä suolaa, joka tunnistettiin ruokasuolaksi C) alkuaineanalyysin natrium-kartta D) alkuaineanalyysin kloori-kartta.

Voltammetria-mittaukset

Työssä tutkittavia pinnoitteita on tarkoitus käyttää bioelektrodipinnoitteena syklisissä voltammetria-mittauksissa. Tämän perusteella voltammetria-mittausta käytetään kvalitatiivisena ympäristörasitustestinä pinnoitteille. Valitettavasti näytteen Pt-Ir E2-1 valmistaminen epäonnistui eikä sillä voitu suorittaa mittauksia. Projektissa on kuitenkin aiemmin valmistettu vastaavia pinnoitteita, minkä perusteella tiedetään niiden suoriutuvan heikosti syklisissä voltammetria-mittauksissa. Tulokset on esitetty kuvissa 33 ja 34. Mittaussignaalit on havaittu suorittamalla jänniteajo elektrodeille 30 kertaa ja viimeinen jännitesykli on esitetty kuvissa.



Kuva 33. Näytteillä Pt-Ir E1-1 ja Pt-Ir E1-1 VA suoritettut sykliset voltammetriamittaukset rikkihapossa verrattuna paljaalla platinalla suoritettuihin mittauksiin, sekä suurenos näytteillä suoritetuista mittauksista. Vesi-ikkunat näytteillä ovat noin E1-1 [-0,5 – 1 V], E1-1 VA [-0,55 – 0,7 V] ja platina [-0,2 – 0,7 V].



Kuva 34. Näytteellä Pt-Ir E2-1 VA suoritettut sykliset voltammetriamittaukset rikkihapossa. Vesi-ikkunat näytteellä E2-1 VA on noin [-0,55 – 1 V] ja platinalla [-0,2 – 0,7 V]. Kuvaan merkitty signaalista nähtävät hapen ja vedyn muodostumiskiikot, platinaoksidin muodostuminen ja pelkistymisen sekä vedyn reaktiot, jotka ovat riippuvaisia mitaust nesteen pH:sta.

Kuvista 33 ja 34 nähdään, että DLC-pinnoitetut Pt-Ir -mikrolangat suoriutuvat huomattavasti paremmin syklisissä voltammetria-mittauksissa kuin pelkkä platina. Useimmilla on laajempi vesi-ikkuna kuin platinalla ja ne ovat huomattavasti stabiilimpia kuin paljas platina. Näytteillä Pt-Ir E1-1 ja Pt-Ir E1-1 VA on pienempi kapasitiivinen virta kuin näytteellä Pt-Ir E2-1 VA, ja tulokset tukevat näkemystä kirjallisuudesta [10] DLC:n

pienestä kaksoiskerroksen kapasitanssista. Yksikään pinnoite ei peitä yhtenäisesti elektrodia, koska jokaisella näkyy hieman platinan pelkistymistä potentiaalivälillä 0,15-0,2 V sekä pieni kohouma platinan hapettumisen merkiksi potentiaalilla 0,3 V. Lisäksi näytteillä Pt-Ir E1-1 ja Pt-Ir E2-1 VA havaitaan selvä pelkistymispiikki samassa kohtaa kuin platinalla (0,1 V), mutta näytteellä Pt-Ir E1-1 VA yhtä selvää piikkiä ei näy. Tulokset viittaavat, että pinnoitteet ovat kohtuullisen inerttejä, mutta niissä on avoimia kohtia joiden kautta reaktioita platina-iridium-alusmateriaalin kanssa pääsee tapahtumaan mittauksissa. Pinnoitteet havaittiin tosin yhtenäisiksi niin SEM:llä kuin TEM:llä, joten tämän oletetaan johtuvan elektrodivalmistuksesta (liian vähäinen eristys) tai pinnoitteiden paikallisista delaminoitumisista mittausten aikana. Mittauksissa näytteillä Pt-Ir E1-1 ja Pt-Ir E1-1 VA ei näy titaatin reaktioita, mikä viittaa pinnoitteiden delaminoitumiseen titaani/Pt-Ir –rajapinnalta titaani/DLC –rajapinnan sijaan. Tulosten perusteella titaanivälikerros parantaa hieman elektrodin suoriutumista voltammetria-mittauksissa. Voltammetria-mittaukset tukevat kirjallisuudessa [85] esitettyä näkemystä naarmutuksen ja sovelluksissa ilmenevän DLC:n adheesion heikosta korrelaatiosta.

Mittauksia voitiin suorittaa vain yhdellä elektrodilla per pinnoitetyyppi, joten mittaukset ovat vain suuntaa-antavia. Lisäksi yhden pinnoitustyyppin (näyte 2-1) elektrodi hajosi valmistuksessa, joten sillä ei saatu suoritettua mittauksia. Jatkotutkimuksissa täytyy käyttää suurempaa näytemäärää per pinnoitetyyppi, jotta tuloksista voidaan päätellä tarkasti pinnoitetyypin suoriutumista voltammetria-mittauksissa. Kirjallisuudessa ei ole aiemmin käytetty DLC:llä pinnoitettuja Pt-Ir-mikrolankoja bioelektrodeina, mikä tukee tarvetta jatkotutkimuksille.

6.4 Pohdinta, johtopäätökset ja jatkotutkimus-suunnitelmat

Pinnoitusprosessi ja pinnoituksen laatu

Valmistetut DLC-pinnoitteet olivat erittäin timantinkaltaisia ja tasaisia. Rakenteissa havaittiin TEM-kuvauksella kuitenkin titaanivälikerroksen liian pieni paksuus verrattuna prosessiparametrien säätöön. Lisäksi TEM-kuvauksessa ilmeni mahdolliset oksidikerrokset niin piin päällä kuin titaatin ja DLC:n rajapinnassa. Tällöin myös DLC:n pinta on todennäköisesti hapettunut. Havainnot viittaavat jäännöshapteen pinnoituskammiossa tai hapen pääsyyn pinnoituskammioon. Myös argon-sputterointi on voinut olla liian vähäistä, mutta se ei selitä happea titaatin ja DLC:n välillä.

Titaanivälikerroksen vaikutus DLC:n rakenteeseen ja adheesioon

Titaanivälikerroksen esitetään kirjallisuuden perusteella parantavan DLC:n adheesiota eri alusmateriaaleille [24,56,64,80,90,97]. Titaani muodostaa karbideja hiilen kanssa, mikä voi parantaa DLC:n adheesiota merkittävästi. Titaani itsessään sitoutuu monille eri alusmateriaaleille hyvin. Titaanivälikerroksen esitetään kirjallisuuden perusteella myös lisäävän DLC-pinnoitteen kovuutta.

Raman-spektroskopiasta saadut tulokset viittaavat, että titaanivälikerrokselliset DLC-pinnoitteet ovat hieman timantinkaltaisempia kuin ilman välikerrosta olevat pinnoitteet. Ero on kuitenkin pieni ja ero voi johtua myös mittaussignaalin sovituksista, koska kaikki pinnoitteet olivat timantinkaltaisia. Titaanivälikerroksella ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta DLC:n pintaenergiaan eikä tiheyteen. Valitettavasti tähän työhön ei saatu kuvattua TEM:llä titaanivälikerroksittomia näytteitä, mutta muut tutkimusmene-

telmät tukevat näkemystä niiden timantinkaltaisuudesta ja samankaltaisesta rakenteesta riippumatta titaanivälikerroksesta.

Rasitustestien tulokset eivät suoraan viittaa adheesion paranemiseen. Nanoindentaatiomittauksissa vakuumihehkuttamaton ja titaanivälikerrokseton DLC-pinnoite suoriutui yhtä hyvin kuin vastaava titaanivälikerroksellinen DLC-pinnoite. Kirjallisuudessa on esitetty titaanivälikerroksen parantavan DLC-pinnoitteiden mekaanista suoriutumista [56,80] eli tulokset ovat osittain ristiriidassa kirjallisuuden kanssa. Erot voivat johtua mittaussasetelman ja pinnoiterakenteiden erilaisuudesta.

Voltammetria-mittauksissa titaanivälikerroksellinen vakuumihehkuttamaton näyte suoriutui hieman paremmin kuin vastaava välikerrokseton näyte. Havainnot tukevat kirjallisuudessa esitettyä näkemystä naarmutuksen ja todellisen adheesion välisestä heikosta korrelaatiosta [85], mutta tilastollisesti merkittävää eroa ei tämän työn tutkimusten perusteella voida päätellä. Nesteupotustesteissä ei havaittu eroja näyteryhmien välillä, koska mikään pinnoite ei irronnut pelkän nesteympäristön vaikutuksesta. Loppusovelluksen kannalta kuitenkin tärkein tulos on suoriutuminen voltammetria-mittauksista, mikä tukee titaanivälikerroksen käyttöä bioelektrodisovelluksessa.

Lämpökäsittelyn vaikutus DLC:n rakenteeseen ja adheesioon

Vakuumihehkutuksen havaittiin muuttavan titaanivälikerroksellisen DLC-pinnoitteen rakennetta niin titaanin ja alusmateriaalin kuin titaanin ja DLC:n rajapinnoilla vähentävän oletetun jäännöshapen määrää rajapinnoilla. Titaani oletettavasti liuottaa hapen vakuumihehkutuksen aikana. Merkittävää sp^2 -sidososuuden kasvua ei havaittu.

Vakuumihehkutus kasvatti merkittävästi pinnan hydrofiilisyyttä, koska pintaenergian polaarinen komponentti lisääntyi vakuumihehkutuksessa huomattavasti dispersiivisen komponentin samalla pienentyessä. Hydrofiilisyyden kasvu havaittiin luonnollisesti myös veden kontaktikulman merkittävänä pienenemisenä. Vakuumihehkutuksen oletetaan lisäävän happiryhmien määrää pinnalla merkittävästi. Vakuumihehkutus myös lisäsi DLC-pintojen karheutta ilman grafiittisten alueiden muodostumista pinnoitteeseen.

Vakuumihehkutuksen vaikutus kuormituksen keston havaittiin nanoindentaatiomittauksissa. Vakuumihehkutetuilla näytteillä DLC-pinnoite säröytyi ja rikkoutui vakuumihehkuttamattomien näytteiden kestäessä vastaavan rasituksen. Tulokset ovat samansuuntaisia kuin kirjallisuudessa [54,55,81,91, 92]. Oletettavasti hapen määrän kasvu pinnalla oletettavasti heikentävät pinnoitteen mekaanisen kuormituksen kestoa merkittävästi. Nesteupotustesteissä ei havaittu näyteryhmien välillä eroja.

Voltammetria-mittauksista ei valitettavasti saatu riittävää kuvaa vakuumihehkutuksen vaikutuksesta, koska yhden pinnoitetyypin näyte hajosi elektrodin valmistuksen aikana. Kuitenkin titaanivälikerroksellisten näytteiden kesken voitiin havaita eroja vakuumihehkutetun ja vakuumihehkuttamattoman pinnoitteen välillä. Tulosten perusteella vakuumihehkutettu elektrodi suoriutui heikommin kuin vakuumihehkuttamaton elektrodi, mikä tukee yhdessä nanoindentaatiomittausten kanssa vakuumihehkutuksen adheesiota heikentävää vaikutusta. Kirjallisuudessa havaittu adheesion edistyminen vakuumihehkutuksessa on perustunut olettamukselle sp^2 -sidososuuden kasvusta [1,82]. TEM-kuvauksen ja Raman-mittausten perusteella tässä työssä ei havaittu grafiittisten alueiden tai sp^2 -sidososuuden kasvua. Erot voivat johtua myös tässä työssä käytettyjen DLC-ohutkalvojen pienemmästä paksuudesta kuin kirjallisuudessa.

Johtopäätökset ja jatkotutkimussuunnitelmat

Tulosten perusteella käytetty kaaripurkauslaitteisto ei toiminut täysin odotetusti. Titaanivälikerros jäi n. puoleen suunnitellusta paksuudesta ja pinnoituskammioon ilmeisesti jää tai pääsee hapetta kontaminoimaan näytteitä. Jatkossa pyritään käyttämään eri laitteistoja yhteistyötahojen resurssien puitteissa. Lisäksi näytteiden määrää kasvatetaan jatkossa, jotta saadaan tilastollisesti merkittäviä tuloksia.

Vakuumihehkutus heikentää DLC:n mekaanisen kuormituksen kestoa nanoindentaatiomittauksissa. Vakuumihehkutus ei kuitenkaan välttämättä heikennä adheesiota, joka vaaditaan bioelektrodilla sen käyttöympäristössä. Jatkotutkimuksissa tulee edellä mainitusti huomioida riittävä näytemäärä, jotta voidaan päätellä tilastollisesti merkittävästi kuinka vakuumihehkutus vaikuttaa adheesioon ja pinnoitteiden sähkökemialliseen suoriutumiseen Pt-Ir-mikrolangalla voltammetria-mittauksissa.

Titaanivälikerros paransi DLC:n adheesiota voltammetria-mittauksissa, mutta eroa ei havaittu nanoindentaatio-mittauksissa. Jatkotutkimuksissa kannattaa keskittyä sähkökemiallisten mittausten aiheuttamien kuormitusten aiheuttamiin mahdollisiin adheesion heikkenemisiin käyttämällä esim. impedanssi-spektroskopiaa.

DLC:n sidosrakennetta ei pystytty tarkasti määrittämään käytetyillä tutkimusmenetelmillä. Jatkotutkimuksissa pyritään käyttämään UV-Ramania tarkan sp^3 -sidososuuden ja röntgenfotoelektronispektroskopiaa pinnan kemiallisen luonteen määrittämiseksi pinnoitteista. Myös TEM-kuvaus tulee suorittaa kaikille näytteille. Lisäksi nesteupotettuja näytteitä voi testata nanoindentaatio-menetelmällä, jotta voidaan havaita vaikuttaako nesteupotus mekaanisen kuormituksen keston.

7 Yhteenveto

Tämän työn kirjallisessa osiossa esiteltiin timantinkaltaisen hiilen rakenne ja ominaisuudet, sen yleisimmät valmistus- ja tutkimusmenetelmät, adheesion teoria, adheesiomekanismit sekä timantinkaltaisen hiilen adheesio eri alusmateriaaleihin. Kirjallisuudessa on havaittu paljon adheesio-ongelmia DLC:n ja eri alusmateriaalien välillä.

Työssä tutkittiin vakuumihehkutuksen ja titaanivälikerroksen vaikutusta kaaripurkausmenetelmällä valmistetun DLC:n rakenteeseen ja adheesioon. DLC:tä pinnoitettiin piille ja bioyhteensopivalle platina-iridium-mikrolangalle. Tässä työssä käytetään laajan kirjallisuuskatsauksen perusteella ensimmäistä kertaa platina-iridiumia DLC:n alusmateriaalina. Suurin osa testeistä suoritettiin piipaloille pinnoitetuilta DLC-rakenteilta, koska pääosa tutkimusmenetelmistä vaati levymäisen näytteen. DLC:llä pinnoitetuista Pt-Ir-mikrolangoista valmistettiin elektrodeja, joita on tarkoitus käyttää biologisissa syklisissä voltammetria-kokeissa hermovälittäjäaineiden mittaamiseen. Timantinkaltaisia hiilipinnoitteita tutkittiin useilla eri menetelmillä ja pyrittiin löytämään yhteys pinnoitteen rakenteen ja adheesion välillä pii-alusmateriaalilla ja yhdistämään tieto elektrodien suoriutumiseen sähkökemiallisissa mittauksissa.

SEM-kuvauksella analysoitiin kaupallisia Pt-Ir-mikrolankoja. Langat havaittiin likaisiksi ja uurteiksi, joten ne päätettiin puhdistaa ja kiillottaa sähkökemiallisesti. Puhdistuksen ja kiillotuksen vaikutuksia tutkittiin SEM-kuvauksella, jolla havaittiin lankojen selvästi tasoittuvan 5 minuutin sähkökemiallisella kiillotuksella. Tasainen ja puhdas alusmateriaalin pinta on edellytyksenä DLC:n pinnoituksen onnistumiseksi.

Katodisella kaaripurkauslaitteistolla valmistettiin kahta erilaista DLC-pinnoitetta, joista toisella oli titaanivälikerros alusmateriaalien ja pinnoitteiden välissä, toisella DLC-pinnoite oli suoraan alusmateriaalien päällä. Puolet pinnoitetuista näytteistä vakuumihehkutettiin 600 °C asteessa ja niiden annettiin jäähtyä hitaasti.

SEM-kuvauksella tarkistettiin pinnoitteiden yhtenäisyys pinnoituksen ja vakuumihehkutuksen jälkeen. Kaikki pinnoitteet olivat päältä tutkittuna tasaisia eikä yhtään pinnoitetta havaittu rikkoutuneeksi. TEM-kuvauksella tutkittiin piille pinnoitettujen titaanivälikerroksellisten DLC-pinnoitteiden rakennetta. Tuloksista havaittiin titaanivälikerros suunniteltua ohuemmaksi ja mahdollisesti oksidien muodostuminen rajapinnoille pinnoitusprosessin jäännöshapen seurauksena. DLC-kerrokset olivat kuitenkin suunnitellun paksuksia, tasaisia ja amorfisia. XRR-spektroskopiolla tutkittiin pinnoitteiden tiheyttä, karheutta ja paksuutta. Tulokset tukivat TEM-kuvauksella havaittuja titaanivälikerroksen paksuusvaihteluja eri näytteiden välillä. Määritetyn tiheyden perusteella pääteltiin pinnoitteet suuntaa-antavasti erittäin timantinkaltaisiksi. Tulos vahvistettiin Raman-spektroskopian avulla.

AFM-kuvauksella mitattiin pintojen karheudet. Vakuumihehkutuksen havaittiin kasvattavan pinnan karheutta. Sessile drop –menetelmällä määritettiin näytteiden pintaenergiat. Mittauksissa havaittiin pinnan hydrofiilisyyden kasvavan merkittävästi vakuumihehkutuksessa, minkä oletetaan johtuvan happiryhmien määrän lisääntymisestä DLC:n pinnalla. Happiryhmien lisääntyminen pinnalla voi aiheuttaa AFM-kuvauksella havaitut karheuden kasvamisesta vakuumihehkutuksessa.

Adheesiota testattiin kolmella eri kvalitatiivisella menetelmällä: nesteupotuksella, nanoindentaatio-menetelmällä ja suoriutumisella syklisissä voltammetria-mittauksissa. Nesteupotuksen perusteella ei havaittu pinnoitteiden säröytymistä tai hajoamista, mutta

fysiologisessa ympäristössä DLC-pinnoille kiteytyi paljon suoloja. Näillä voi olla merkittävä vaikutus elektrodien suoriutumisiin sähkökemiallisissa mittauksissa. Nanoindentaatio-menetelmällä havaittiin, että vakuumihehkutus muuttaa merkittävästi pintojen mekaanisen kuorman kestoa. Vakuumihehkutetut näytteet säröytyivät ja rikkoutuivat nanoindentaatio-testeissä. Voltammetria-mittauksissa havaittiin DLC-pinnoitteet varsin inerteiksi verrattuna platinaan. Pinnoitetuilla elektrodeilla oli kohtuullisen laaja vesi-ikkuna, mutta mittauksista havaittiin, että reaktioita platina-iridium-mikrolangan kanssa pääsee tapahtumaan.

Tulosten perusteella DLC:n adheesio syklisissä voltammetria-mittauksissa paranee käyttämällä titaaniälykerrosta. Lisäksi vakuumihehkutuksen havaittiin heikentävän mekaanisen kuorman kestoa nanoindentaatio-mittauksissa ja se myös heikentävää tämän työn tulosten perusteella myös DLC:n suoriutumista voltammetria-mittauksissa. Näytemäärät olivat kuitenkin pieniä, joten tuloksista ei voida tehdä tilastollisesti merkittäviä johtopäätöksiä, mikä korjataan jatkotutkimuksissa. Lisäksi UV-Raman-spektroskopiaa ja röntgenfotoelektronispektroskopiaa kannattaa käyttää DLC:n tarkan sidosrakenteen ja pinnan kemiallisen koostumuksen määrittämiseen. Jatkotutkimuksissa kannattaa voltammetria-mittausten rinnalla käyttää impedanssi-spektroskopiaa pinnoitteiden mahdollisten delaminointumisten analysoimiseen.

Viitteet

- [1] Robertson, J. “*Diamond-like amorphous carbon*”. Materials Science and Engineering: R: Reports. Vol 37:4-6. 2002. sivut 129-281. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031.
- [2] Yadav, V.S. Sahu, D.K. Singh, M. Kumar, K. “*Study of Raman Spectra of Nanocrystalline Diamond Like Carbon (DLC) films Composition (sp²:sp³) with Substrate Temperature*”. Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2009 Vol I.
- [3] Zeng, A. Liu, E. Tan, S. N. Zhang, S. Gao, J. “*Cyclic Voltammetry Studies of Sputtered Nitrogen Doped Diamond-Like Carbon Film Electrodes*”. Electroanalysis. Vol.14:15-16. 2002. 1110-1115. DOI: 1040-0397/02/1508-1110
- [4] Kim, H. Moon, M. Lee, K. Seok, H. Han, S. Ryu, J. Shin, K. Oh, K.H. “*Mechanical stability of the diamond-like carbon film on nitinol vascular stents under cyclic loading*”. Thin Solid Films. Vol. 517:3. 2008. 1146-1150. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.08.175
- [5] Dearnaley, G. Arps, J.H. “*Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review*”. Surface & Coatings Technology. Vol. 200:7. 2005. 2518-2524. DOI: 10.106/j.surfcoat.2005.07.077. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [6] Dorner, A. Schürer, C. Reisel, G. Irmer, G. Seidal, O. Müller, E. “*Diamond-like carbon-coated Ti6Al4V: influence of the coating thickness on the structure and the abrasive wear resistance*”. Wear. Vol. 249:5-6. 2001. 489-497. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [7] Liu, C. Hu, D. Xu, J. Yang, D. Qi, M. “*In vitro electrochemical corrosion behavior of functionally graded diamond-like carbon coatings on biomedical Nitinol alloy*”. Thin Solid Films. Vol. 496:2. 2006. 457-462. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.09.109
- [8] Higson, S.P.J. Vadgama, P. M. “*Diamond like carbon coated films for enzyme electrodes; characterization of biocompatibility and substrate diffusion limiting properties*”. Analytica Chimica Acta. Vol. 300:1–3. 1995. 77-83. DOI: 10.1016/0003-2670(94)00380-5
- [9] Kim, J. Bordeanu, A. Pyun, J. “*Diamond-like carbon (DLC) microelectrode for electrochemical ELISA*”. Biosensors and Bioelectronics. Vol 24:5. 2009. 1394-1398. DOI: 10.1016/j.bios.2008.08.003
- [10] Schnupp, R. Kühnhold, R. Temmel, G. Burte, E. Ryssel, H. “*Thin carbon films as electrodes for bioelectronic applications*”. Biosensors and Bioelectronics. Vol. 13:7–8. 1998. 889-894. DOI: 10.1016/S0956-5663(98)00057-8
- [11] Lee, H.L. Ting, J. “*Carbon-based composite thin films for use as microelectrode*”. Materials Chemistry and Physics. Vol 82:3. 2003. 567-570. DOI: 10.1016/S0254-0584(03)00313-4
- [12] Liu, A. Ren, Q. Xu, T. Yuan, M. Tang, W. “*Morphology-controllable gold nanostructures on phosphorus doped diamond-like carbon surfaces and their electrocatalysis for glucose oxidation*”. Sensors and Actuators B: Chemical. Vol. 162:1. 2012. 135-142. DOI:10.1016/j.snb.2011.12.050

- [13] Maalouf, R. Soldatkin, A. Vittori, O. Sigaud, M. Saikali, Y. Chebib, H. Loir, A.S. Garrelie, F. Donnet, C. Jaffrezic-Renault, N. "*Study of different carbon materials for amperometric enzyme biosensor development*". Materials Science and Engineering: C. Vol. 26:2–3. 2006. 564-567. DOI: 10.1016/j.msec.2005.10.005
- [14] Maalouf, R. Chebib, H. Saikali, Y. Vittori, O. Sigaud, M. Garrelie, F. Donnet, C. Jaffrezic-Renault, N. "*Characterization of different diamond-like carbon electrodes for biosensor design*". Talanta. Vol. 72:1. 2007. 310-314. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.10.025
- [15] Yang, G. Liu, E. Khun, N.W. Jiang, S. "*Direct electrochemical response of glucose at nickel-doped diamond like carbon thin film electrodes*". Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 627:1–2. 2009. 51-57. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.12.019
- [16] Zeng, A. Jin, C. Cho, S. Seo, H. O. Kim, Y. D. Lim, D. C. Kim, D. H. Hong, B. Boo, J. "*Nickel nano-particle modified nitrogen-doped amorphous hydrogenated diamond-like carbon film for glucose sensing*". Materials Research Bulletin. Vol. 47:10. 2012. 2713-2716. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.04.041
- [17] Goldsmith, J. Sutter, E. Moore, J.J. Mishra, B. Crowder, M. "*Microstructure of amorphous diamond-like carbon thin films and changes during wear*". Surface and Coatings Technology, Vol. 200:7. 2005. 2386-2390. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.04.019
- [18] Morshed, M.M. Cameron, D.C. McNamara, B.P. Hashmi, M.S.J. "*Pre-treatment of substrates for improved adhesion of diamond-like carbon films on surgically implantable metals deposited by saddle field neutral beam source*". Surface and Coatings Technology. Vol. 174–175. 2003. 579-583. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00701-1
- [19] Ma, W. J. Ruys, A. J. Mason, R. S. Martin, P. J. Bendavid, A. Liu, Z. Ionescu, M. Zreiqat, H. "*DLC coatings: Effects of physical and chemical properties on biological response*". Biomaterials. Vol. 28:9. 2007. 1620-1628. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.12.010
- [20] Sen, A. Barizuddin, S. Hossain, M. Polo-Parada, L. Gillis, K.D. Gangopadhyay, S. "*Preferential cell attachment to nitrogen-doped diamond-like carbon (DLC:N) for the measurement of quantal exocytosis*". Biomaterials. Vol. 30:8. 2009. 1604-1612. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.11.039
- [21] Bull, S.J. Hainsworth, S.V. "*Time-dependent changes in the mechanical properties of diamond-like carbon films*". Surface and Coatings Technology. Vol. 122: 2–3. 1999. 225–229. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [22] Sikora, A. Berkesse, A. Bourgeois, O. Garden, J.-L. Guerret-Piécourt, C. Rouzaud, J.-N. Loir, A.-S. Garrelie, F. Donnet, C. "*Structural and electrical characterization of boron-containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation*". Solid State Sciences. Vol. 11:10. 2009. 1738-1741. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.013
- [23] Takeno, T. Sugawara, T. Miki, H. Takagi, T. "*Deposition of DLC film with adhesive W-DLC layer on stainless steel*". Diamond & Related Materials. Vol 1:1. 2009. 1023-1027. DOI:10.1016/j.diamond.2009.01.029

- [24] Gayathri, S. Kumar, N. Krishnan, R. Ravindran, T.R. Dash, S. Tyagi, A.K. Raj, B. Sridharan, M. “*Tribological properties of pulsed laser deposited DLC/TM (TM = Cr, Ag, Ti and Ni) multilayers*”. Tribology International. Vol. 53. 2012. 87-97. DOI: 10.1016/j.triboint.2012.04.015
- [25] Hasebe, T. Murakami, K. Nagashima, S. Yoshimoto, Y. Ihara, A. Otake, M. Kasai, R. Kasuya, S. Kitamura, N. Kamijo, A. Terada, H. Hotta, A. Takahashi, K. Suzuki, T. “*Design for improved adhesion of fluorine-incorporated hydrogenated amorphous carbon on metallic stent: Three-layered structure with controlled surface free energy*”. Diamond and Related Materials. Vol. 20:7. 2011. 902-906. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.04.014
- [26] Fu, R. K. Y. Mei, Y.F. Fu, M.Y. Liu, X.Y. Chu, P.K. “*Thermal stability of metal-doped diamond-like carbon fabricated by dual plasma deposition*”. Diamond & Related Materials. Vol. 14:9. 2005. 1489-1493. DOI: 10.1016/j.diamond.2005.03.006
- [27] Haruyama, Y. Kang, Y. Okada, M. Matsui, S. “*Electronic structure of fluorinated diamond-like carbon thin films as a function of annealing temperature using photoelectron spectroscopy*”. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. Vol. 184:3–6.2011. 276-279. DOI: 10.1016/j.elspec.2011.02.005
- [28] Huang, B. Yeh, C. Lee, S. Wang, D. Chen, K. “*Effects of pretreatment and post-annealing on the field emission property of diamond-like carbon grown on a titanium/silicon substrate*”. New Carbon Materials. Vol. 23:3. 2008. 209-215. DOI: 10.1016/S1872-5805(08)60023-2
- [29] Ronning, C. Griesmeier, U. Gross, M. Hofsäss, H.C. Downing, R.G. Lamaze, G.P. “*Conduction processes in boron- and nitrogen-doped diamond-like carbon films prepared by mass-separated ion beam deposition*”. Diamond and Related Materials. Vol. 4:5–6. 1995. 666-672. DOI: 10.1016/0925-9635(94)05219-0
- [30] Saryga, E. Bąk, G.W. Dłużniewski, M. “*Some electrical properties of diamond-like carbon thin films*”. Vacuum. Vol. 74:2. 2004. 325-330. DOI: 10.1016/j.vacuum.2003.12.150
- [31] Saryga, E. Bąk, G.W. “*Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films*”. Diamond and Related Materials. Vol. 14:1. 2005. 23-34. DOI: 10.1016/j.diamond.2004.06.030
- [32] <http://blog.disorderedmatter.eu/2012/01/17/charge-transport-in-disordered-organic-matter-hopping-transport/>, luettu 1.11.2012
- [33] Balaure, E. Peele, A.G. “*Tunneling through diamond-like carbon nanofilms deposited by electron-beam-induced deposition*”. Thin Solid Films. Vol. 517:24. 2009. 6520–6526. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [34] Robertson, J. Milne, W. “*Band model for electron emission from diamond-like carbon and diamond*”. Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 227–230:1. 1998. 558-564. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00189-6
- [35] Wang, F.M. Chen, M.W. Lai, Q.B. “*Metallic contacts to nitrogen and boron doped diamond-like carbon films*”. Thin Solid Films. Vol. 518:12. 2010. 3332-3336. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.041

- [36] Pischow, K.A. Koskinen, J. Adamik, M. Barna, P.B. “*Cross-sectional scanning force microscopy analysis of arc-discharge-deposited diamond-like carbon films*”. *Ceramics International*. Vol:22:1. 1996. 49-52. DOI: 10.1016/0272-8842(95)00053-4
- [37] http://www-fourier.ujf-grenoble.fr/~spehner/Lexington_3_06_bis.pdf, luettu 17.10.2012
- [38] Sui, J.H. Cai, W. “*Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys*”. *Diamond and Related Materials*. Vol. 15:10. 2006. 1720-1726. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.03.004
- [39] Qi, F. Leng, Y.X. Sun, H. Huang, N. “*Mechanical Properties of DLC/Ti-O Bi-layer Films*”. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2009. Vol.37:7. 1136 – 1139. DOI: 10.1109/TPS.2009.2016200
- [40] Mansano, R.D. Ruas, R. Mousinho, A.P. Zambom, L.S. Pinto, T.J.A. Amoedo, L.H. Massi, M. “*Use of diamond-like carbon with tungsten (W-DLC) films as biocompatible material*”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 202:12. 2008. 2813-2816. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.10.012
- [41] Regan, E. M. Uney, J. B. Dick, A.D. Zhang, Y. Nunez-Yanez, J. McGeehan, J.P. Claeysens, F. Kelly, S. “*Differential patterning of neuronal, glial and neural progenitor cells on phosphorus-doped and UV irradiated diamond-like carbon*”. *Biomaterials*. Vol. 31:2. 2010. 207-215. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.09.042
- [42] Tao, C. Yang, S. Zhang, J. Wang, J. “*Surface modification of diamond-like carbon films with protein via polydopamine inspired coatings*”. *Applied Surface Science*. Vol. 256:1. 2009. 294-297. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.08.024
- [43] Yin, Y. Fisher, K. Nosworthy, N.J. Bax, D. Clarke, R. J. McKenzie, D. R. Bilek, M.M.M. “*Comparison on protein adsorption properties of diamond-like carbon and nitrogen-containing plasma polymer surfaces*”. *Thin Solid Films*. Vol. 520:7. 2012. 3021-3025. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.11.054
- [44]. Grill, A. “*Diamond-like carbon: state of the art*”. *Diamond and Related Materials*. Vol. 8:2-5. 1999. 428-434. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [45] Chandra, L. Allen, M. Butter, R. Rushton, N. Hutchings, I.M. Clyne, T.W. “*The effect of biological fluids on the response of DLC films to a novel erosion durability test*”. *Diamond and Related Materials*. Vol. 5: 3–5. 1996. 410–414. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [46] Chandra, L. Allen, M. Butter, R. Rushton, N. Lettington, A.H. Clyne, T.W. “*The effect of biological fluids on the adhesion of diamond-like carbon films to metallic substrates*”. *Diamond and Related Materials*. Vol. 4:5–6.1995. 852–856. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [47] Monteiro, O. R. Delplancke-Ogletree, M. Brown, I. G. “*Tungsten-containing amorphous carbon films deposited by pulsed vacuum arc*”. *Thin Solid Films*. Vol. 342:1–2. 1999. 100-107. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01441-2
- [48] Dwivedi, N. Kumar, S. ”*Nanoindentation testing on copper/diamond-like carbon bi-layer films*”. *Current Applied Physics*. Vol. 12:1. 2012. 247-253. DOI: 10.106/j.cap.2011.06.013

- [49] Roy, R. K. Ahmed, S. F. Yi, J.W. Moon, M. Lee, K. Jun, Y. “*Improvement of adhesion of DLC coating on nitinol substrate by hybrid ion beam deposition technique*”. Vacuum. Vol. 83:9. 2009. 1179-1183. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.03.005
- [50] Dumkum, C. Grant, D.M. McColl, I.R. “*A multilayer approach to high adhesion diamond-like carbon coatings on titanium*”. Diamond and Related Materials. Vol. 6:5-7. 1997. 802-806. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [51] Lacerda, R.G. Marques, F.C. Freire, F.L. Jr. “*The subimplantation model for diamond-like carbon films deposited by methane gas decomposition*”. Diamond and Related Materials. Vol. 8:2-5. 1999. 495-499. DOI: 10.1016/S0925-9635(98)00349-5
- [52] Shia, X. Guo, L. Bai, Y. Qiao, L. “*Characterization of coating probe with Ti-DLC for electrical scanning probe microscope*”. Applied Surface Science. Vol. 257:16. 2011. 7238-7244. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.03.099
- [53] Chang, C. Jao, J. Chang, T. Ho, W. Wang, D. “*Influences of bias voltage on properties of TiAl-doped DLC coatings synthesized by cathodic arc evaporation*”. Diamond and Related Materials. Vol. 14:11-12. 2005. 2127-2132. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [54] Koskinen, J. Ronkainen, H.. Hirvonen, J.-P Lappalainen, R. Pischow, K.A. ”*Characterization of the mechanical properties of carbon metal multilayered films*”. Diamond and Related Materials. Vol. 4:5-6. 1995. 843-847. DOI: 10.1016/0925-9635(94)05262-X
- [55] Li, L. Zhang, H. Zhang, Y. Chu, P.K. Tian, X. Xia, L. Ma, X. “*Structural analysis of arc deposited diamond-like carbon films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopy*”. Materials Science and Engineering: B. Vol. 94:1. 2002. 95-101. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00079-X
- [56] Lin, Y. Lin, H. Liu, C. Huang, M. Chen, J. Shih, H.C. “*Structure and characterization of the multilayered Ti-DLC films by FCVA*”. Diamond and Related Materials. Vol. 19:7-9. 2010. 1034-1039. DOI: 10.1016/j.diamond.2010.02.014
- [57] Huang, L. Zhao, J. Xu, K. Lu, J. “*A new method for evaluating the scratch resistance of diamond-like carbon films by the nano-scratch technique*”. Diamond and Related Materials. Vol. 11:7. 2002. 1454-1459. DOI: 10.1016/S0925-9635(02)00045-6
- [58] Knapik, M. Staryga, E. Rogowski, J. Fabisiak, K. Jarzyńska, D. Rylski, A. Cłapa, M. “*Chemical analysis of interface area in DLC/Si systems*”. Optical Materials. Vol. 30:5. 2008. 767-769. DOI: 10.1016/j.optmat.2007.02.033
- [59] Brown, I.G. “*Cathodic arc deposition of films*”. Annual Review of Materials Science. Vol. 28: 243-269. 1998. DOI: 10.1146/annurev.matsci.28.1.243
- [60] LiBassi, A. Ferrari, A.C. Stolojan, V. Tanner, B.K. Robertson, J. Brown, L.M. “*Density, sp^3 content and internal layering of DLC films by X-ray reflectivity and electron energy loss spectroscopy*”. Diamond and Related Materials. Vol. 9:3-6. 2000. 771-776. DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00233-2
- [61] Sintonen, S. ”*Superhilarakenteiden karakterisointi röntgendiffraktiomenetelmällä ja röntgenheijastusmenetelmällä*”. Diplomityö. 2009. saatavilla: <http://lib.tkk.fi/Dipl/2009/urn100051.pdf>

- [62] <http://www.bruker.com/en/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-metrology/d8-fabline/x-ray-metrology-knowledge/xrr.html>, luettu 13.11.2012.
- [63] Park, C.K. Chang, S.M. Uhm, H.S. Seo, S.H. Park, J.S. “*XPS and XRR studies on microstructures and interfaces of DLC films deposited by FCVA method*”. Thin Solid Films. Vol. 420–421. 2002. 235-240. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00750-2
- [64] Gayathri, S. Krishnan, R. Ravindran, T.R. Tripura Sundari, S. Dash, S. Tyagi, A.K. Raj, B. Sridharan, M.”*Spectroscopic studies on DLC/TM (Cr, Ag, Ti, Ni) multilayers*”. Materials Research Bulletin. Vol. 47:3. 2012. 843-849. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.11.042
- [65] Ferrari, A. C. Robertson, J. “*Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*”. Physical Review B. Vol. 61:20. 2000. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095
- [66] Choi, H. W. Lee, K. Park, S. J. Wang, R. Kim, J. Oh, Kyu. “*Effects of plastic strain of diamond-like carbon coated stainless steel on the corrosion behavior in simulated body fluid environment*”. Surface and Coatings Technology. Vol. 202:12. 2008. 2632–2637. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [67] Scharf, T.W. Singer, I.L. “*Thickness of diamond-like carbon coatings quantified with Raman spectroscopy*”. Thin Solid Films. Vol. 440:1–2. 2003. 138-144. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00703-X
- [68] <http://www.andor.com/learning-academy/raman-spectroscopy-an-introduction-to-raman-spectroscopy>, luettu 13.11.2012
- [69] <http://newton.ex.ac.uk/research/biomedical-old/optics/sers.html>, luettu 13.11.2012
- [70] Goldstein, J.I. Newbury, D.E. Echlin, P. Joy, D.C. Romig, A.D. Jr. Lyman, C.E. Fiori, C. Lifshin, E. ”Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis” 2nd Ed. 1992. ISBN:0-306-44175-6
- [71] http://cool.conservation-us.org/jaic/articles/jaic33-02-008_3.html, luettu 20.9.2012
- [72] <http://www.nanoscience.com/education/afm.html>, luettu 13.11.2012
- [73] <http://tinyurl.com/br9yxnm>, luettu 3.12.2012
- [74] Grischke, M. Hieke, A. Morgenweck, F. Dimigen, H. “*Variation of the wettability of DLC-coatings by network modification using silicon and oxygen*”. Diamond and Related Materials. Vol. 7:2-5. 1998. 454-458. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [75] Ratner, B.D. Hoffman, A.S. Schoen, F.J. Lemons, J.E. “*Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*”. Academic Press, USA. 1996. ISBN: 0-12-582461-0
- [76] Baldan, A. “*Adhesion phenomena in bonded joints*”. International Journal of Adhesion and Adhesives. Vol. 38. 2012. 95–116. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [77] Kinloch, A. J. “*The science of adhesion*”. Journal of Materials Science. Vol. 15:9. 1980. 2141-2166. DOI: 10.1007/BF00552302

- [78] Good, R. J. “*Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review*”. Journal of Adhesion Science and Technology. Vol. 6:12. 1269-1302: DOI: 10.1163/156856192X00629
- [79] Huang, L. Lu, J. Xu, K. “*Elasto-plastic deformation and fracture mechanism of a diamond-like carbon film deposited on a Ti-6Al-4V substrate in nano-scratch test*”. Thin Solid Films. Vol. 466:1–2. 2004. 175-182. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.03.026
- [80] Zaharia, T. Kudlacek, P. Creatore, M. Groenen, R. Persoone, P. van de Sanden, M.C.M. “*Improved adhesion and tribological properties of fast-deposited hard graphite-like hydrogenated amorphous carbon films*”. Diamond and Related Materials. Vol. 20:9. 2011. 1266-1272. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.08.003
- [81] Peng, X.L. Clyne, T.W. “*Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part I—Film structure and residual stress levels*”. Thin Solid Films. Vol. 312:1–2. 1998. 207-218. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00588-9
- [82] Li, H. Xu, T. Wang, C. Chen, J. Zhou, H. Liu, H. “*Annealing effect on the structure, mechanical and tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films*”. Thin Solid Films. Vol. 515:4. 2006. 2153-2160. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.04.018
- [83] Maguire, P.D. McLaughlin, J.A. Okpalugo, T.I.T. Lemoine, P. Papakonstantinou, P. McAdams, E.T. Needham, M. Ogwu, A.A. Ball, M. Abbas, G.A. “*Mechanical stability, corrosion performance and bioresponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires*”. Diamond and Related Materials. Vol. 14:8. 2005. 1277-1288. DOI: 10.1016/j.diamond.2004.12.023
- [84] Takeno, T. Komiyama, T. Miki, H. Takagi, T. Aoyama, T. “*XPS and TEM study of W-DLC/DLC double-layered film*”. Thin Solid Films. Vol. 517:17. 2009. 5010-5013. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.033
- [85] Ogwu, A.A. Coyle, T. Okpalugo, T.I.T. Kearney, P. Maguire, P.D. McLaughlin, J.A.D. “*The influence of biological fluids on crack spacing distribution in Si-DLC films on steel substrates*”. Acta Materialia. Vol. 51:12. 2003. 3455-3465. 1359-6454. DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00166-6
- [86] Takeno, T. Shiota, H. Sugawara, T. Miki, H. Takagi, T. “*Highly adherent tungsten-containing diamond-like carbon (W-DLC) coating on a NiTi shape memory alloy under 10% tensile strain*”. Diamond and Related Materials. Vol. 18:2–3. 2009. 403-406. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.09.012
- [87] Cui, W.G. Lai, Q. B. Zhang, L. Wang, F.M. “*Quantitative measurements of sp^3 content in DLC films with Raman spectroscopy*”. Surface and Coatings Technology. Vol. 205:7. 2010. 1995–1999. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [88] Jan, D. Ai, D. “*Improvement of the adhesion of diamond-like carbon coatings induced by ion treatments*”. Materials Chemistry and Physics. Vol. 72:2. 2001. 158-162. DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00427-8
- [89] Takeuchi, S. Tanji, A. Miyazawa, H. Murakawa, M. “*Synthesis of thick DLC film for micromachine components*”. Thin Solid Films. Vol. 447–448. 2004, 208-211. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01058-7

- [90] Dwivedi, N. Kumar, S. Malik, H.K. “*Nanoindentation measurements on modified diamond-like carbon thin films*”. Applied Surface Science. Vol 257:23. 2011. 9953-9959. DOI: 10.106/j.apsusc.2011.06.114. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [91] Ito, H. Yamamoto, K. Masuko, M. “*Thermal stability of UBM sputtered DLC coatings with various hydrogen contents*”. Thin Solid Films. Vol. 517:3. 2008. 1115-1119. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.08.163
- [92] Lin, Y. Lin, H. Liu, C. Huang, M. Chen, J. Chen, Y. Shih, H.C. “*Annealing effect on the structural, mechanical and electrical properties of titanium-doped diamond-like carbon films*”. Thin Solid Films. Vol. 518:5. 2009. 1503-1507. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.09.096
- [93] Zhang, W. Tanaka, A. Wazumi, K. Koga, Y. Xu, B.S. “*The effect of annealing on mechanical and tribological properties of diamond-like carbon multilayer films*”. Diamond and Related Materials. Vol. 13:11–12. 2004. 2166-2169. DOI: 10.1016/j.diamond.2004.06.041
- [94] Liu, C.L. Chu, P. K. Yang, D.Z. “*In vitro evaluation of diamond-like carbon coatings with a Si/SiCx interlayer on surgical NiTi alloy*”. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. Vol. 257:1–2. 2007. 132-135. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.12.150
- [95] Ting, J. Lee, H. “*DLC composite thin films by sputter deposition*”. Diamond and Related Materials. Vol 11:3-6. 2002. 1119-1123. DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00615-X
- [96] Khun, N.W. Liu, E. “*Enhancement of adhesion strength and corrosion resistance of nitrogen or platinum/ruthenium/nitrogen doped diamond-like carbon thin films by platinum/ruthenium underlayer*”. Diamond and Related Materials. Vol. 19:7–9. 2010. 1065-1072. DOI: 10.1016/j.diamond.2010.03.009
- [97] Okada, M. “*Analyses of the Si–C bond in the interface between diamond-like carbon film and silicon wafer*”. Diamond and Related Materials. Vol. 7:9. 1998. 1308-1319. DOI: 10.1016/S0925-9635(98)00190-3
- [98] Kutilek, P. Miksovsky, J. Viteckova, S. Dobesova, E. , “*The evaluation and comparison of the practical adhesion strength of biocompatible nano and micro thin films by fuzzy logic*”. Telecommunications and Signal Processing (TSP), 2012 35th International Conference. 489-493. 2012. DOI: 10.1109/TSP.2012.6256342
- [99] Buršíková V, Navrátil, V, Zajíčková, L, Janča, J. “*Temperature Dependence of Mechanical Properties of DLC/Si Protective Coatings Prepared by PECVD*”. Materials Science and Engineering A. Vol.324. 2002. 251–254. DOI: 10.1016/j.bbr.2011.03.031
- [100] Ziebert, C. Rinke, M. Stüber, M. Ulrich, S. Holleck, H. “*Interfaces and temperature stability of stepwise graded DLC films studied by nanoindentation and Raman spectroscopy*”. Surface and Coatings Technology. Vol.200: 1–4. 2005. 1127-1131. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.027
- [101] Huang, L. Xu, K. Lu, J. “*Evaluation of scratch resistance of diamond-like carbon films on Ti alloy substrate by nano-scratch technique*”. Diamond and Related Materials. Vol. 11:8. 2002. 1505-1510. DOI: 10.1016/S0925-9635(02)00054-7

- [102] Fischer-Cripps, A. C. "*Nanoindentation*". 3rd edition. Springer. 2011. ISSN: 0941-5122, DOI: 10.1007/978-1-4419-9871-2
- [103] Khun, N.W. Liu, E." *Investigation of structure, adhesion strength, wear performance and corrosion behavior of platinum/ruthenium/nitrogen doped diamond-like carbon thin films with respect to film thickness*" Materials Chemistry and Physics. Vol. 126:1–2. 2011. 220-226. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.036
- [104] Mochizuki, A. Ogawa, T. Okamoto, K. Nakatani, T. Nitta, Y. "*Blood compatibility of gas plasma-treated diamond-like carbon surface—Effect of physicochemical properties of DLC surface on blood compatibility*". Materials Science and Engineering: C. Vol. 31:3. 2011. 567-573. DOI: 10.1016/j.msec.2010.11.019
- [105] Nitta, Y. Okamoto, K. Nakatani, T. Hoshi, H. Homma, A. Tatsumi, E. Taenaka, Y. "*Diamond-like carbon thin film with controlled zeta potential for medical material application*". Diamond and Related Materials. Vol. 17:11. 2008. 1972-1976. DOI:10.1016/j.diamond.2008.05.004
- [106] Randeniya, L.K. Bendavid, A. Martin, P.J. Amin, M.S. Preston, E.W. "*Molecular structure of SiO_x-incorporated diamond-like carbon films; evidence for phase segregation*". Diamond and Related Materials. Vol. 18:9. 2009. 1167-1173. DOI:10.1016/j.diamond.2009.03.004
- [107] Okpalugo, T.I.T. Maguire, P.D. Ogwu, A.A. McLaughlin, J.A.D. "*The effect of silicon doping and thermal annealing on the electrical and structural properties of hydrogenated amorphous carbon thin films*". Diamond and Related Materials. Vol. 13:4–8. 2004. 1549-1552. DOI: 10.1016/j.diamond.2003.11.032
- [108] Wang, D. Chang, C. Ho, W. "*Oxidation behavior of diamond-like carbon films*", Surface and Coatings Technology. Vol. 120–121. 1999. 138-144. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00350-3
- [109] Xie, Z.W. Wang, L.P. Wang, X.F. Huang, L. Lu, Y. Yan, J.C. "*Influence of high temperature annealing on the structure, hardness and tribological properties of diamond-like carbon and TiAlSiCN nanocomposite coatings*". Applied Surface Science. Vol. 258:3. 2011. 1206-1211. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.09.072
- [110] <http://www.slideshare.net/viet4777/nano-indentation-lecture1>, luettu 15.11.2012
- [111] http://www.accudynetest.com/surface_tension_print.html?sortby=sort_st_polar, luettu 22.11.2012
- [112] <http://www.radio.cuci.udg.mx/bch/EN/Forschung/FBS.pdf>, luettu 29.11.2012
- [113] Bard, A.J. Faulkner, L.R. "*Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*". 2nd Ed. 2004. 44-330. ISBN: 978-81-265-0807-5
- [114] Petzow, G. "*Metallographic Etching*". 2nd Edition. ASM International. 2001. ISBN: 0-87170-633-4

Liitteet

Liite 1: Vasikan sikiön seerumin (FBS) sisältö ja vaihtelurajat

Taulukko 9. FBS:n sisältö [112].

FBS:n sisältö			
Komponentti	Keskiarvo	Minimi	Maksimi
Endotxins (ng/ml)	0,35	0,01	10
Glukoosi (mg/ml)	1,25	0,85	1,81
Proteiinit (mg/ml)	38	32	70
Albumiini (mg/ml)	23	20	36
Hemoglobiini (µg/ml)	113	24	181
Bilirubiini, yhteensä (µg/ml)	4	3	11
Bilirubiini, suora (µg/ml)	2	0	5
Virtsa-aine (µg/ml)	160	140	200
Virtsahappo (µg/ml)	29	13	41
Kreatiini (µg/ml)	31	16	43
Insuliini (µU/ml)	10	6	14
Kortisoli (ng/ml)	0,5	0,1	23
Kasvuhormoni (ng/ml)	39	18,7	51,6
Parathormoni, PTH (ng/ml)	1,72	0,085	6,18
Triiodothyroniini, T3 (ng/ml)	1,2	0,56	2,23
Tyrokksiini, T4 (ng/ml)	0,12	0,08	0,16
Kilpirauhasta stimuloiva hormoni, TSH (ng/ml)	1,22	0,2	4,5
karvatuppia stimuloiva hormoni, FSH (pg/ml)	95	20	338
Testosteroni (pg/ml)	400	210	990
Progesteroni, P4 (pg/ml)	80	3	360
Prolaktiini, LTH (pg/ml)	176	20	500
Luteiini hormoni, LH (pg/ml)	8	1,2	18
Prostaglandiini E (ng/ml)	5,9	0,5	30,5
Prostaglandiini F (ng/ml)	12,3	3,8	42
Vitamiini A (ng/ml)	90	10	350
Vitamiini E (ng/ml)	1,1	1	4,2
Kolesteroli (µg/ml)	310	120	630
Laktaatti-dehydrogenaasi, LDH (mU/ml)	864	260	1,215
Emäksinen Fosfataasi (mU/ml)	255	110	352
Aspartaatti-Aminotransferaasi, ASAT (mU/ml)	130	20	200
Natrium, Na ⁺ (µeq/ml)	137	125	143
Kalium, K ⁺ (µeq/ml)	11,2	10	14
Kalsium, Ca ²⁺ (µeq/ml)	6,75	6,3	7,15
Kloori, Cl ⁻ (µeq/ml)	103	98	108
Fosfaatti, Pi (µg/ml)	98	43	114
Seleen (µg/ml)	0,026	0,014	0,038
pH	7,40	7,20	7,60